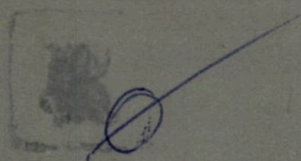


F 2640

9-04-001



BULETINUL ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC
AL
INSTITUTULUI POLITEHNIC
TIMIȘOARA

SERIA

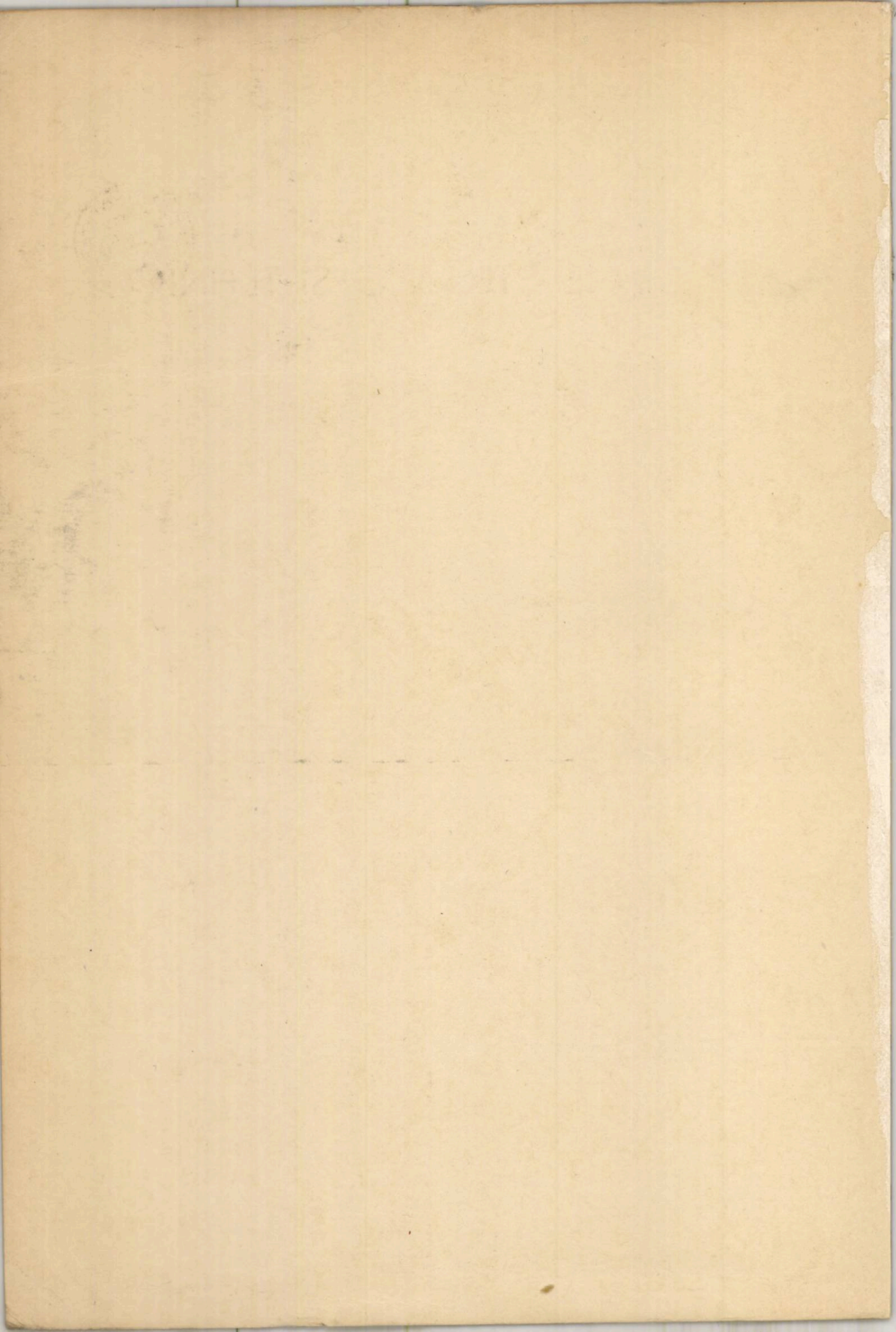
CHIMIE

Tomul 15 (29)

Fascicola 1

IANUARIE — IUNIE

1970





BULETINUL ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC
AL
INSTITUTULUI POLITEHNIC
TIMIȘOARA

SERIA CHIMIE

Tomul 15 (29)

Fascicola 1

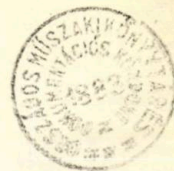
IANUARIE — IUNIE
1970

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. ing. Gh. SILAȘ (redactor șef), prof. ing. C-TIN AVRAM,
m. c. al Academiei R. S. R., prof. dr. ing. I. ANTON, m. c. al
Academiei R. S. R., prof. dr. ing. M. BORNEAS, prof. dr. ing.
M. BRAȘOVAN, prof. ing. V. COCHECI, academician prof. dr.
doc. C. DRĂGULESCU, prof. dr. O. EM. GHEORGHIU, prof.
ing. V. GHEORGHIU, prof. ing. GH. SAVII, prof. ing.
D. MATEESCU, prof. dr. ing. I. NOVAC.

COMITETUL DE REDACȚIE

Acad. prof. dr. doc. C. DRĂGULESCU (redactor responsabil),
prof. ing. V. COCHECI (redactor responsabil adjunct), prof.
dr. ing. D. BECHERESCU, prof. dr. GH. FACSÇO, prof.
dr. ing. Z. GROPȘIAN, prof. dr. doc. G. OSTROGOVICH,
prof. dr. ing. P. TRIBUNESCU, conf. dr. ing. I. MANOVICI,
și conf. dr. ing. R. MINGES (secretar de redacție).



BULETINUL ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC
AL
INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN TIMIȘOARA
SERIA CHIMIE

Tom 15 (29)

Fasc. 1

Ianuarie-Iunie 1970

SUMAR

C. DRAGULESCU, I. KYRI, Clorurarea unui concentrat de niobiu și tantal	7
C. DRAGULESCU, P. TRIBUNESCU, OLGA GOGU, Studiu asupra formării și cristalizării $MgCO_3 \cdot 3H_2O$	15
GH. FACSKO, I. RĂDOI, Îmbunătățirea parametrilor de lucru în hidro-electrometalurgia zincului prin vibrarea catodului	23
Z. GROPSIANU, D. KOHN, A. IOVI, Asupra transferului de căldură la fierberea soluțiilor	31
R. ABRAMOVICI, M. ENACHE, Influența oxidului de aluminiu ca moderator al reacției de obținere a disiliciurii de molibden pe cale aluminotermică	39
R. MINGES, DELIA PERJU, A. DEAKY, Titrare continuă cu elemente pneumatice de joasă suprapresiune	45
P. TRIBUNESCU, OTILIA FACSKO, ECATERINA MERCA, Echilibre de formare a combinațiilor $Ag_2K[Co(CN)_6]$ și $Ag_2Rb[Co(CN)_6]$	59
I. HORESCU, V. MEDELEANU, Considerații asupra cineticii dehidrogenării catalitice în flux continuu, la presiuni variabile	67
I. PÂRVU, Contribuții la problema rafinării și extragerii electrolitice a stibiului în mediu de hidroxid alcalin	77
I. RĂDOI, Contribuții la problema transferului de masă la electrozi cilindrici în mișcare	85
P. TRIBUNESCU, GH. PÂRLEA, Cinetica descompunerii termice a octocianomolibdaților de Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+}	93
E. KIMMEL, ANA COTOȘMAN, Contribuții la studiul condițiilor optime de obținere a pigmentilor pe bază de sulfură de cadmiu și mercur	101
I. NANU, VIRGINIA MANOVICI-BOBOESCU, E. SECOȘAN, Studii asupra poliestерilor nesaturați, modificați. Comunicarea I. Poliesteri nesaturați cu conținut de antracen	107
A. IOVI, GEORGETA BURTICĂ, C. HAIDUC, Studii privind valorificarea minereului indigen de potasiu. I. Separarea ionului SO_4	113

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ БЮЛЛЕТЕНЬ
ТИМИШОАРСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ ХИМИЯ

Том 15. (29).

Выпуск 1.

Январь—июнь 1970

СОДЕРЖАНИЕ

<i>К. Дрэгулеску, И. Кири</i> , Хлорирование концентрата ниобия и тантала	7
<i>К. Дрэгулеску, П. Трибунеску, Олга Гогу</i> , Исследование образования и кристаллизации $MgCO_3 \cdot 3H_2O$	15
<i>Г. Фачко, И. Рэдой</i> , Улучшение рабочих параметров в гидроэлектрометаллургии цинка путем вибрирования катода	23
<i>З. Гропишану, Д. Кон, А. Иови</i> , О теплоотдачи при кипении некоторых растворов	31
<i>Р. Абрамович, М. Енаке</i> , Влияние окиси алюминия как модератора реакции получения дисилицида молибдена алюминотермическим путем	39
<i>Р. Мингес, Делия Пержу, А. Деаки</i> , Непрерывное титрование при помощи пневматических элементов низкого давления	45
<i>П. Трибунеску, Отилия Фачко, Екатерина Мерка</i> , Равновесие образования соединений $Ag_2K[Co(CN)_6]$ и $Ag_2Rb[Co(CN)_6]$	59
<i>И. Хорэску, В. Медеяну</i> , Кинетика гетерогенной каталитической дегидрогенизации в непрерывном потоке, при переменных давлениях	67
<i>И. Пырву</i> , О вопросе рафинирования и электролитической экстракции сурьмы в среде гидроокиси натрия	77
<i>И. Рэдой</i> , К вопросу об передаче материи на цилиндрических вращающихся электродах	85
<i>П. Трибунеску и Г. Пырля</i> , Кинетика термического разложения октоцианомолибдата: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}	93
<i>Е. Киммел, Ана Котошман</i> , К исследованию оптимальных условий при получении пигментов на основе сульфида кадмия и ртути	101
<i>И. Нану, Виржиния Мановичу-Бобоеску, Е. Секошан</i> , К исследованию ненасыщенных измененных полиэфиров. Работа I. Ненасыщенные полиэфиры с содержанием антрацена	107
<i>А. Иови, Георгета Буртика, К. Хайдук</i> , Об обработке отечественной калийной руды. Работа I	113

BULLETIN SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
DE
L'INSTITUT POLYTECHNIQUE DE TIMIȘOARA

SÉRIE CHIMIE

Tome 15 (29),

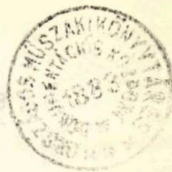
Fascicule 1

Janvier—Juin 1970



SOMMAIRE

C. DRAGULESCU, I. KYRI, Chlorierung eines Niob- und Tantalkonzentrats	7
C. DRAGULESCU, P. TRIBUNESCU, OLGA GOGU, Étude sur la formation et la cristallisation du $MgCO_3 \cdot 3H_2O$	15
GH. FACSÇO, I. RADOI, Die Verbesserung der Arbeitsbedingungen in der Hydroelektrometallurgie des Zinks durch das Vibrieren der Kathode	23
Z. GROȘIANU, D. KOHN, A. IOVI, Über den Wärmeübergang beim Sieden von Lösungen	31
R. ABRAMOVICI, M. ENACHE, L'influence de l'oxyde d'aluminium en tant que modérateur de la réaction d'obtention du disiliciure de molybdène par voie aluminothermique	39
R. MINGES, DELIA PERJU, A. DEAKY, Kontinuierliche Titration mit Elementen der Niederdruckpneumatik	45
P. TRIBUNESCU, OTILIA FACSÇO, ECATERINA MERCA, Bildungsgleichgewichte der Verbindungen $Ag_2Rb[Co(CN)_6]$ und $Ag_2K[Co(CN)_6]$	59
I. HORESCU, V. MEDELEANU, Considerations on kinetics of heterogeneous catalytic dehydrogenation in continuous flow, under variable pressures	67
I. PARVU, Beitrag zur Raffination und elektrolytischen Gewinnung von Antimon im Alkalihydroxidmedium	77
I. RADOI, Contribution au problème du transfert de la matière au électrodes cylindriques en mouvement	85
P. TRIBUNESCU, GH. PARLEA, La cinétique de la décomposition thermique des octocyanomolibdates de Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+}	93
E. KIMMEL, ANA COTOȘMAN, Beiträge zum Studium der optimalen Bedingungen zur Herstellung von Pigmenten des Cadmium- und Quecksilberbisulfids	101
I. NANU, VIRGINIA MANOVICI-BOBOESCU, E. SECOȘAN, Studien an ungesättigten modifizierten Polyestern. I. Mitteilung. Ungesättigte anthracenhaltige Polyester	107
A. IOVI, GEORGETA BURTICA, C. HAIDUC, Untersuchung über die Verwertbarkeit einheimischer Kalimineralien. I. Abtrennung des Sulfations	113



CHLORIERUNG EINES NIOB- UND TANTALKONZENTRATS

VON

C. DRĂGULESCU, I. KYRI

Es wurden die Bedingungen zur Gewinnung von Niob- und Tantalverbindungen aus einem dem Südwesten der R.S.R. entstammenden Konzentrats durch Chlorierung mit gasförmigem Chlor festgesetzt.

Für die Untersuchungen wurden gekörnte Gemische, bestehend aus Konzentrat, Kienruss und Natriumchlorid verwendet, wobei als Bindemittel eine Stärkelösung diente.

Es wurde der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Chlorierungsvorganges, auf die Ausbeute und auf die Reinheit des durch fraktionierte Kondensation erhaltenen Produktes untersucht.

Die Änderung der Ausbeute mit der Dauer der Chlorierung wurde für verschiedene Korngrößen verfolgt.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse wurden die optimalen Bedingungen zur Gewinnung eines möglichst reinen Produktes mit grosser Ausbeute festgesetzt.

Die Gewinnung von Niob und Tantal aus Erzen und Konzentraten ist von grossem Interesse für die Herstellung von Legierungen und Spezialstählen mit besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die in der modernen Technik benötigt werden.

Die Methode, nach der die Erze und Konzentrate verarbeitet werden, hängt von der Anwesenheit nützlicher Metalle, die Niob und Tantal begleiten und von Elementen mit ähnlichen Eigenschaften ab, durch die der Extraktionsprozess erschwert wird.

Die Verarbeitung der Konzentrate, zwecks Herstellung reiner Niob- und Tantalverbindungen, nach dem alkalischen Verfahren durch Schmelzen mit Alkalihydroxiden oder nach dem sauren Verfahren durch Aufbereitung mit H_2SO_4 , $NaHSO_4$ oder HF ist sehr schwierig und umständlich.

Ein aussichtsreiches Verfahren ist die Chlorierung der Konzentrate mit gasförmigem Chlor, da es die Verarbeitung von komplexen polymetallischen Rohstoffen und zugleich eine selektive Trennung der Chloride durch fraktionierte Kondensation ermöglicht.

Im Fachschrifttum sind eine Reihe von Arbeiten über die Chlorierung einiger Erze und Konzentrate mit gasförmigem Chlor sowie Angaben über die physikalisch-chemischen Grundlagen des Chlorierungsvorganges veröffentlicht worden [1 — 8]. Obwohl der Mechanismus der Chlorierungsreaktion in Gegenwart eines Reduktionsmittels und die damit verbundenen kinetischen Probleme noch nicht endgültig gelöst sind, haben die erhaltenen Ergebnisse zu bedeutenden praktischen Schlussfolgerungen geführt.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus betrachtet, kann die Chlorierung eines Oxids nur dann stattfinden, wenn die normale freie Bildungsenthalpie eines Chlorids einen grösseren negativen Wert besitzt als die normale freie Bildungsenthalpie des entsprechenden Oxids. Da die normale freie Bildungsenthalpie der Oxide von Nb, Ta, Ti, Zr, usw. grosse positive Werte hat, kann ihre Chlorierung in Abwesenheit eines Reduktionsmittels nicht erfolgen [9 — 11].

Demnach ist es nicht möglich polymetallische Niob- und Tantalkonzentrate durch Chlorierung ohne Reduktionsmittel vollständig aufzuschliessen und die nützlichen Bestandteile zu extrahieren.

Das Gleichgewicht des Chlorierungsprozesses kann in Richtung der Chloridbildung verschoben werden, wenn der Sauerstoff aus dem Reaktionsmedium kontinuierlich entfernt wird. Zur Blockierung des Sauerstoffs, der während der Chlorierung von Metalloxiden entsteht, werden meistens Reduktionsmittel in das System eingeführt, die fähig sind, sich unter den herrschenden Arbeitsbedingungen mit Sauerstoff zu verbinden. Unter diesen Bedingungen ändert sich nicht nur der Wert der globalen freien Enthalpie des Prozesses, sondern auch ihr Vorzeichen wird negativ, so dass der Prozess vom thermodynamischen Standpunkt aus realisierbar ist [9].

Aufgrund thermodynamischer Daten [12], [13] und physikalisch-chemischer Eigenschaften der Oxide und Chloride verschiedener Elemente, können die Chlorierungsbedingungen für einen Rohstoff von bekannter Zusammensetzung annähernd festgesetzt werden. Die optimalen Parameter zur Gewinnung eines möglichst reinen Produktes, mit grosser Ausbeute, werden jedoch experimentell bestimmt.

Die vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Gewinnung von Niob- und Tantalverbindungen nach der Chlorierungsmethode aus einem dem Südwesten der RSR entstammenden Konzentrat.

Die Versuche sind in einer schon früher beschriebenen Laboratoriumsanlage [14] durchgeführt worden, die im wesentlichen aus einem Elektroofen zur Chlorierung und Vorrichtungen zur fraktionierten Kondensation der erhaltenen Chloride besteht.

Das Konzentrat mit einem Gehalt von 45,4% $(\text{Nb} + \text{Ta})_2\text{O}_5$ wurde mit 20% Kienruss vermischt, wodurch das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Chloridbildung verschoben wird.

Die Verunreinigung der Niob- und Tantalchloride mit FeCl_3 und mit anderen flüchtigen Chloriden wurde durch Hinzufügen von NaCl zu den Proben verhindert, das mit diesen Chloriden Komplexverbindungen bildet, die bei der Chlorierungstemperatur des Konzentrats weniger flüchtig sind.

Die Proben wurden zur Chlorierung durch Vermischen des gemahlten Konzentrats mit Kienruss und Natriumchlorid im Verhältnis 4 : 1,5 : 1,5 vorbereitet, wobei als Bindemittel eine Stärkelösung verwendet wurde. Das erhaltene Gemisch wurde gekörnt, im Trockenschrank bei 105°C getrocknet und nachher verkocht, wodurch die Feuchtigkeit sowie die flüchtigen Verbindungen gänzlich entfernt wurden.

Nach dieser Behandlung wurde das gekörnte Gemisch im Elektroofen der Wirkung des Chlorgasstroms ausgesetzt und die Änderung des Chlorierungsgrades bzw. der Ausbeute an Niob und Tantal in Abhängigkeit von der Temperatur, vom Chlordurchsatz, von der Chlorierungsdauer und von der Korngrösse verfolgt.

Die Ausbeute an Niob und Tantal wurde durch das Verhältnis zwischen der Oxidmenge $(\text{Nb} + \text{Ta})_2\text{O}_5$, die durch Hydrolyse der Chloride und darauffolgendes Glühen erhalten wird und der ursprünglich im Konzentrat enthaltenen Oxidmenge bestimmt.

Um den optimalen Temperaturbereich festzusetzen, innerhalb dessen die Geschwindigkeit des Chlorierungsprozesses genügend gross ist und das erhaltene Produkt einen grossen Reinheitsgrad aufweist, wurde der Verlauf der Chlorierung in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

In Abbildung 1 wurde der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Chlorierungsprozesses bei einem konstanten Chlordurchsatz von 11 Liter/Stunde und einer Chlorierungsdauer von 1 Stunde dargestellt.

Die Geschwindigkeit des Chlorierungsprozesses, ausgedrückt als chlorierte Oxidmenge $(\text{Nb} + \text{Ta})_2\text{O}_5$ g/sec., wächst anfangs mit zunehmender Temperatur sehr rasch, bis ungefähr 500°C. Bis zu dieser Temperatur verläuft der Prozess im kinetischen Bereich und seine Geschwindigkeit wird von der Geschwindigkeit der Chlorierungsreaktion bestimmt. Über 500°C, bis zu ungefähr 575°C folgt ein Übergangsbereich, in welchem eine Temperaturerhöhung die Ge-

schwindigkeit des Prozesses weniger beeinflusst. In diesem Bereich wird die Geschwindigkeit des Prozesses auch von der Diffusion bestimmt. Über 575°C bewirkt eine Temperaturerhöhung fast gar keine Änderung der Geschwindigkeit des Prozesses, da die Reaktion im Diffusionsbereich stattfindet.

Wie wir in einer früheren Arbeit [14] festgestellt haben, wird bei einer Chlorierungsdauer von 1 Stunde, für Körnchen von 5–6 mm Durchmesser, die grösste Ausbeute an Niob und Tantal bei einer Temperatur von $600 - 650^{\circ}\text{C}$ erzielt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei dieser Temperatur genügend gross (Abb. 1), jedoch ist das erhaltene Produkt mit Eisen(III)-chlorid und anderen flüchtigen Chloriden verunreinigt.

Die Änderung der Ausbeute an Niob und Tantal in Abhängigkeit von der Chlorierungsdauer bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 2) ergibt, dass durch die Verlängerung der Chlorierungsdauer auf 2 Stunden schon bei 500°C eine hohe Ausbeute erzielt werden kann; in diesem Falle ist auch das erhaltene Produkt viel reiner als bei höheren Temperaturen.

Es wurde festgestellt, dass eine gleichzeitige Erhöhung der Temperatur und des Chlordurchsatzes den Verunreinigungsgrad von Niob- und Tantalchlorid mit Titan(IV)-chlorid und Eisen(III)-chlorid vergrössert. So enthält

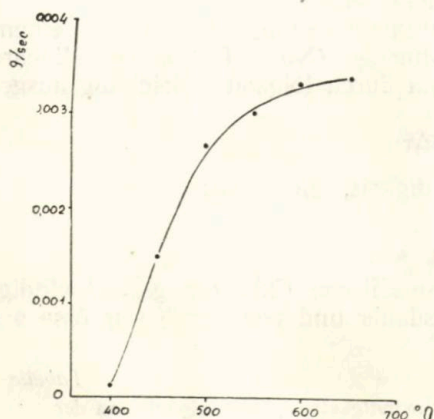


Abb. 1. Änderung der Chlorierungsgeschwindigkeit (g/sec.) in Abhängigkeit von der Temperatur.

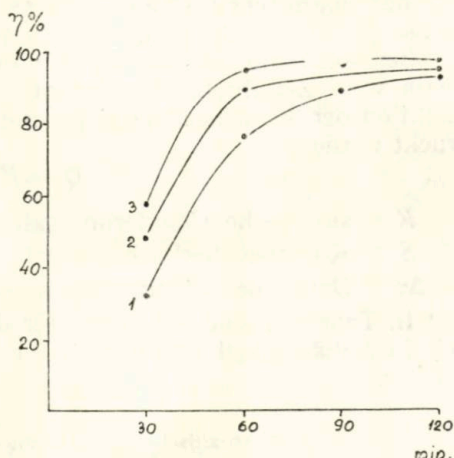


Abb. 2. Änderung der Ausbeute an $(\text{Nb}+\text{Ta})_2\text{O}_5$ in Abhängigkeit von der Chlorierungsdauer bei verschiedenen Temperaturen:

1 — 500°C , 2 — 550°C , 3 — 600°C .

das in der Kondensationsvorrichtung für Niob und Tantal erhaltene Chloridgemisch bei 500°C und bei einem Chlordurchsatz von 8,5 l/h nur 0,2% Fe_2O_3 und Spuren von TiO_2 ; bei 650°C und einem Chlordurchsatz von 16 l/h wurde dagegen ein Gehalt von 1,8% Fe_2O_3 und 0,4% TiO_2 festgestellt.

Diese Tatsache ist dem Dampfdruck von FeCl_3 , im Gleichgewicht mit NaFeCl_4 zu verdanken, der bei Erhöhung der Temperatur sehr stark zunimmt

und zum Beispiel bei 502 °C nur 5,3 mm Q.S. beträgt, bei 650 °C jedoch 45 mm Q.S. erreicht [6]. Andererseits vergrößert sich bei höheren Temperaturen der Chlorierungsgrad von Titandioxid und gleichzeitig findet infolge Adsorption eine teilweise Kondensation, zusammen mit Niob- und Tantalchlorid statt.

Eine Erhöhung des Chlordurchsatzes hat zur Folge, dass ein Teil der Niob- und Tantalchloride bis in die Kondensationsvorrichtung für Titan(IV)-chlorid mitgerissen werden, wodurch die in der Kondensationsvorrichtung für Niob- und Tantalchlorid erhaltene Menge vermindert wird.

Da die Bestimmungen bei Temperaturen von 500 °C bis 650 °C vorgenommen wurden, die unter dem Schmelzpunkt der entstandenen nichtflüchtigen Chloride liegen, kann angenommen werden, dass die Porosität der Körnchen während des Chlorierungsprozesses ungefähr konstant bleibt. Im entgegengesetzten Falle, wenn die Arbeitstemperatur 800 °C überschreitet, werden die nichtflüchtigen Chloride zum Teil geschmolzen und die Porosität ändert sich.

Bleibt die Porosität während des Chlorierungsprozesses konstant, so wird das Fortschreiten der Reaktion im Inneren der Körnchen von deren Durchmesser nicht beeinflusst und die chlorierte Oxidmenge $(\text{Nb} + \text{Ta})_2\text{O}_5$ ist proportional mit der Oberfläche der Körnchen, mit der Chlorierungsdauer und mit der spezifischen Chlorierungsgeschwindigkeit, die als chlorierte Oxidmenge $(\text{Nb} + \text{Ta})_2\text{O}_5$ g/cm²·sec, ausgedrückt wird.

Bei konstanter spezifischer Chlorierungsgeschwindigkeit ist die in einem bestimmten Zeitabschnitt chlorierte Oxidmenge $(\text{Nb} + \text{Ta})_2\text{O}_5$ eine lineare Funktion der Körnchenoberfläche und kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$Q = K \cdot S \cdot \Delta\tau$$

K = spezifische Chlorierungsgeschwindigkeit, g/cm²·sec;

S = Körnchenoberfläche, cm²;

$\Delta\tau$ = Dauer des Chlorierungsvorgangs, sec.

In Tabelle 1 sind die Werte für die spezifische Chlorierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Chlorierungsdauer und von der Korngröße angeführt.

Tabelle 1

Änderung der spezifischen Chlorierungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Chlorierungsdauer und Korngröße

Chlorierungs- dauer min	Körnchen- gewicht g	Spezifische Geschwindigkeit g/cm ² ·sec $V \cdot 10^5$	Chlorierungs- dauer min	Körnchen- gewicht g	Spezifische Geschwindigkeit g/cm ² ·sec $V \cdot 10^5$
30	0,7	2,33	90	0,7	1,68
30	1,4	2,09	90	1,4	1,93
30	2,1	2,02	90	2,1	2,24
30	2,8	2,04	90	2,8	2,30
60	0,7	2,05	120	0,7	1,33
60	1,4	1,99	120	1,4	1,59
60	2,1	2,11	120	2,1	1,91
60	2,8	2,12	120	2,8	2,20

Es ist ersichtlich, dass die erhaltenen Werte bis zu einer Chlorierungsdauer von 30 bzw. 60 Minuten, ungefähr konstant bleiben und nicht von der Korngrösse abhängen.

Wird der Chlorierungsprozess auf 90 bzw. 120 Minuten verlängert, so nimmt die spezifische Chlorierungsgeschwindigkeit bei kleineren Körnchen (0,7 und 1,4 g) sichtlich ab, da in diesem Falle fast die gesamte Oxidmenge $(\text{Nb} + \text{Ta})_2\text{O}_5$ chloriert ist.

In Abbildung 3 ist die chlorierte Oxidmenge $(\text{Nb} + \text{Ta})_2\text{O}_5$ in Abhängigkeit von der Chlorierungsdauer bei verschiedenen Korngrössen dargestellt.

Aus dem Verlauf der Kurven ergibt sich, dass die obige Gleichung nur innerhalb bestimmter Grenzen gültig ist, die von der Korngrösse und von der Chlorierungsdauer abhängen. Je weiter der Chlorierungsprozess fortschreitet, um so grösser sind die Abweichungen von der Linearität.

Im Falle kleiner Körnchen (0,7 g) verläuft der Prozess nur ungefähr 60 Minuten lang linear; wird die Chlorierung länger fortgesetzt, so weicht die erhaltene Kurve um so mehr von der Linearität ab, je grösser das Verhältnis der chlorierten Oxidmenge $(\text{Nb} + \text{Ta})_2\text{O}_5$ ist.

Bei grösseren Körnchen verläuft der Prozess längere Zeit linear, da das Verhältnis der chlorierten Oxidmenge $(\text{Nb} + \text{Ta})_2\text{O}_5$ um so kleiner ist, je grösser die Körnchenabmessungen sind und ein hoher Chlorierungsgrad nur nach einer längeren Chlorierungsdauer erreicht wird.

Aus den Untersuchungen ergibt sich, dass mit zunehmender Korngrösse, infolge Verminderung der spezifischen Oberfläche, die Ausbeute kleiner wird.

Der Einfluss der Korngrösse ist zu Beginn des Prozesses bedeutender, was zu grösseren Unterschieden zwischen den Werten, die für die Ausbeute erhalten wurden, führt. Diese Tatsache ist aus der Neigung der in Abbildung 4 dargestellten Kurven ersichtlich, durch welche die Änderung der Ausbeute in Abhängigkeit von der Korngrösse und Chlorierungsdauer veranschaulicht wird.

Aus Abbildung 4 ergibt sich, dass der Unterschied zwischen den für die Ausbeute erhaltenen Werten, bei Körnchen von 0,7 g und 2,8 g nach 30 Minuten 23% beträgt (Kurve 1), nach 120 Minuten jedoch auf 13% fällt (Kurve 4).

Die Änderung der Ausbeute in Abhängigkeit von der Chlorierungsdauer und von der Korngrösse ist in Abbildung 5 dargestellt worden.

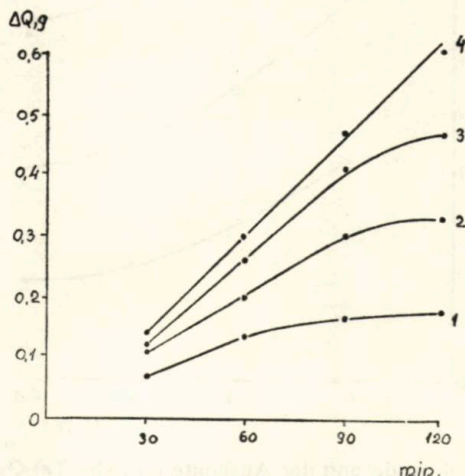


Abb. 3. Änderung der chlorierten Oxidmenge $(\text{Nb} + \text{Ta})_2\text{O}_5$ in Abhängigkeit von der Chlorierungsdauer und Korngrösse:
1 — 0,7 g, 2 — 1,4 g, 3 — 2,1 g, 4 — 2,8 g.

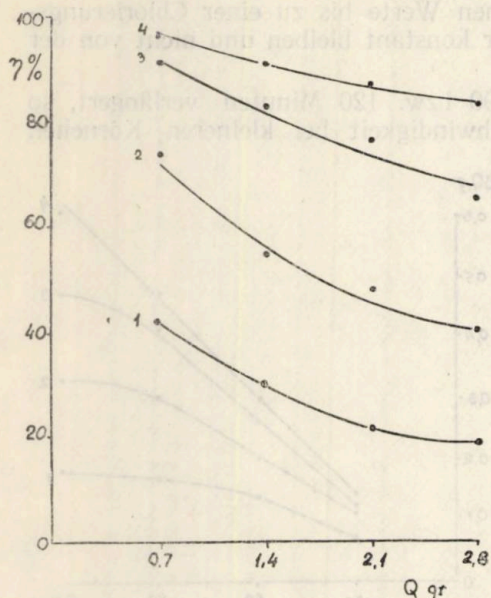


Abb. 4. Änderung der Ausbeute an $(\text{Nb}+\text{Ta})_2\text{O}_5$ in Abhängigkeit von der Korngrösse und Chlorierungsdauer:

1 — 30 min., 2 — 60 min., 3 — 90 min., 4 — 120 min.

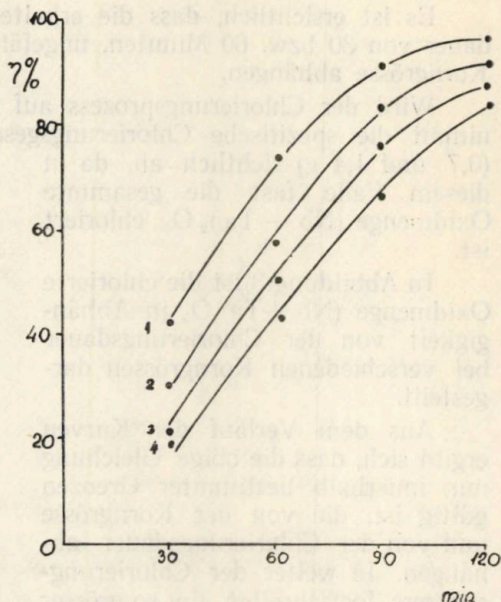


Abb. 5. Änderung der Ausbeute in Abhängigkeit von der Chlorierungsdauer bei verschiedenen Korngrössen:

1 — 0,7 g; 2 — 1,4 g; 3 — 2,1; 4 — 2,8 g

Es wurde festgestellt, dass für dieselbe Ausbeute, die Dauer des Prozesses um so kürzer ist, je kleiner die Körnchen sind. So beträgt im Falle von Körnchen mit einem Gewicht von 2,8 g die Ausbeute nach 120 Minuten 83%, während für Körnchen von 0,7 g dieser Werte schon nach ungefähr 75 Minuten erreicht wird.

Aus den Abbildungen 4 und 5 ergibt sich, dass kleinere Körnchen für die Chlorierung vorteilhafter sind, da in kürzerer Zeit eine grössere Ausbeute erzielt wird. Die Verkleinerung der Körnchendurchmesser wird jedoch durch die damit bedingte Vergrösserung des aerodynamischen Widerstands, der von den Körnchen gebildeten Schicht begrenzt.

Aus den Ergebnissen, die bei der Chlorierung eines Niob- und Tantal-konzentrats erhalten wurden, ergeben sich folgende optimalen Chlorierungsbedingungen: Temperatur 500 °C, Chlordurchsatz 11 Liter/Stunde, Chlorierungsdauer 90 Minuten, Korngrösse 5 — 6 mm. Unter diesen Bedingungen wird ein ziemlich reines Produkt mit einer Ausbeute von ungefähr 90% erhalten.

LITERATURVERZEICHNIS

1. I. S. Morosow und S. L. Stefaniuk, Zhur. neorg. Khim. 3, 2366 (1958).
2. S. L. Stefaniuk und I. S. Morosow, Zhur. priklad. Khim., 37, 1665 (1964).
3. I. S. Morosow und S. L. Stefaniuk, Zhur. priklad. Khim., 37, 1878 (1964).
4. S. L. Stefaniuk und I. S. Morosow, Zhur. priklad. Khim., 38, 729 (1965).
5. O.K. Mehra, S. Z. Hussain und P. K. Jena, Trans. Indian Inst. Metals, 19, 53 (1966).
6. I. S. Morosow, Zhur. priklad. Khim, 33, 1685 (1960).
7. I. S. Morosow, *Primenenie hlora w metallurgii redkich i zvetnich metallov*, Isdatel'stvo nauka, Moskau, 1966, S. 10.
8. H. Hohn, G. Jang, L. Putz und E. Schmiedl, Progr. Mineral Dressing (Stockholm), 1957, 683.
9. E.S. Petrow und W. N. Fadejew, Izvest. Sibirsk. Otdel. Akad. Nauk S.S.S.R., 9, 59 (1961).
10. I. S. Morosow und B. G. Korschunow, Khim. redkich Elem. Akad. Nauk S. S. S. R., 2, 102 (1955).
11. B. D. Wasilenko und A.N. Wolski, Zhur. neorg. Khim., 3, 1497 (1958).
12. F. Oprea, *Teoria proceselor metalurgice. Metale neferoase*, Ed. didactică și pedagogică, București, 1966 S. 506.
13. Ia. I. Gerasimow, A. N. Krestownikow und A.S. Sachow, *Himitscheskaja termodinamika w zvetnoi metallurgii*, 3. Bd., Gosud. naut. techn. isdat' lit. tschernoï i zvetnoi metallurgii, Moskau, 1963, S. 219.
14. C. Drăgulescu, I. Kyri und M. Oprea, Studii și Cercetări, Sti. Chim Baza Cercetări Sti., Timișoara, 10, 45 (1963).

CLORURAREA UNUI CONCENTRAT DE NIOBIU ȘI TANTAL

(REZUMAT)

S-au stabilit condițiile pentru obținerea unor compuși de niobiu și tantal prin clorurare cu clor gazos a unui concentrat din sudvestul țării.

Pentru determinări s-au întrebuințat amestecuri sub formă de granule formate din concentrat, negru de fum și clorură de sodiu, folosind ca liant o soluție de amidon.

S-a studiat influența temperaturii asupra vitezei de desfășurare a procesului, determinând randamentul și puritatea produsului obținut prin condensarea fracționată a clorurilor formate.

S-a determinat de asemenea variația randamentului în funcție de timp pentru granule de dimensiuni diferite.

Pe baza rezultatelor obținute s-au stabilit condițiile optime pentru obținerea unui produs cât mai pur și un randament de extracție mare.

ХЛОРИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАТА НИОБИЯ И ТАНТАЛА

(РЕЗЮМЕ)

Устанавливаются условия получения некоторых соединений ниобия и тантала путем хлорирования газообразным хлором концентрата находящегося на юговостоке страны.

Для определения были использованы гранулированные смеси, состоящие из концентрата, сажи и хлористого натрия. В качестве вяжущего вещества был использован раствор крахмала.

Изучается влияние температуры на скорость процесса, определяются к.п.д. и чистота полученного продукта путем фракционированной конденсации образовавшихся хлоридов.

Определяется и изменение к.п.д. в зависимости от времени для зерен различной величины.

На основании полученных результатов установлены оптимальные условия для получения наиболее чистого продукта с высоким к.п.д. извлечения.

STUDIU ASUPRA FORMĂRII ȘI CRISTALIZĂRII $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

DE

Acad. C. DRĂGULESCU, P. TRIBUNESCU, OLGA GOGU

În lucrare se prezintă datele unui studiu microscopic și roentgenografic efectuat asupra $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, din momentul precipitării și până la cristalizarea totală. Datele obținute arată că precipitatul inițial, deși are aspect amorf, conține germeii cristalini ai $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Viteza de transformare a fazei amorse în fază cristalină, crește cu ridicarea temperaturii și cu scăderea concentrației soluției mamă. Soluția imediat după precipitare rămâne suprasaturată și echilibrul între cele două faze: soluția—solid se stabilește numai la formarea fazei solide cristaline.

Problema formării carbonatului de magneziu trihidrat $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mult dezbătută și controversată în literatura de specialitate mai veche [1], [2], [3], [4] a fost în bună măsură clarificată prin intermediul unor lucrări mai recente [5], [6], [7], [8]. Astfel s-a arătat [1] că prin precipitarea Mg^{2+} din soluție cu carbonați alcalini se formează alături de carbonatul trihidrat și un carbonat bazic, hidro-magnezitul: $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Trihidratul se poate obține, prin decarbonatarea unei soluții de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Un factor important în procesul de formare al carbonatului trihidrat îl constituie temperatura de lucru [7], [8] care, în general, se arată că trebuie să fie cât mai scăzută. Efectuând un studiu asupra sistemului binar $\text{MgCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, Ianatieva O.K. și Rasonscaia I.S. [5] pun în evidență, în domeniul de temperatură 0 și 100 °C, formarea a trei carbonați: $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ stabil între 0 și 14 °C, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stabil între 14 și 54,3 °C și $4 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ stabil peste 54,3 °C. Un alt studiu [6] arată că se obține $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ prin decarbonatarea la temperaturi de 25–30 °C a unei soluții de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ obținută la rîndul său prin barbotarea unui curent de CO_2 într-o suspensie de carbonat de magneziu precipitat. Punctul de plecare l-a constituit o soluție de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1,25 M, respectiv de Na_2CO_3 de aceeași concentrație, care prin amestecare au dus la un precipitat în care alături de $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ s-a identificat și hidromagnezitul.

În cadrul unor lucrări efectuate în scopul valorificării chimice a componenților din serpentine, am constatat [9], [10] că prin precipitarea Mg^{2+} din soluție, cu un amestec de $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, în produsul de reacție se găsește numai $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și că randamentul de separare al magneziului depinde și de timpul de ședere al precipitatului în soluția mamă, timp în care precipitatul, amorf inițial, trece în formă cristalină.

Ținînd seama de aceste observații, în lucrarea de față ne-am propus efectuarea unui studiu microscopic și roentgenografic asupra precipitatului, începînd de la formarea lui și pînă la atingerea randamentului maxim de separare a magneziului din soluție.

Deoarece randamentul maxim și timpul în care valoarea acestuia este atinsă depinde de concentrația totală a ionilor reactanți, de raporturile Mg^{2+}/CO_3^{2-} și Mg^{2+}/NH_4OH , ca și de temperatura de lucru, în cadrul lucrării am menținut pe rînd acești parametri constanți, la valorile optime găsite anterior [10]. S-a lucrat astfel cu două serii de precipitate obținute prin amestecarea unor soluții de $Mg(NO_3)_2$ 1 M, $(NH_4)_2CO_3$ 1 M și NH_4OH 2 M, pentru prima serie și de concentrație dublă pentru a doua serie. Raporturile Mg^{2+}/CO_3^{2-} și Mg^{2+}/NH_4OH s-au luat egale cu 1 respectiv cu 0,5. Temperaturile menținute constante prin termostatare au fost pentru prima serie: 20, 25 și 30 °C, iar pentru a doua serie: 35, 40 și 45 °C. Probele s-au luat din oră în oră, urmărindu-se evoluția lor pînă la cristalizarea completă, care nu a depășit 10 ore. Examinarea precipitatului s-a făcut la microscop, în lumină naturală și polarizată și roentgenografic folosind un aparat TUR-M-61, prevăzut cu un goniometru orizontal HZG-1 și un înregistrator liniar VAD-53.

Din examinarea fotografiilor obținute la microscop, pentru cele două serii studiate, se poate observa că, în timp, precipitatul inițial amorf, își schimbă structura formînd cristale bine individualizate de $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Viteza de cristalizare depinde de temperatura mediului și de concentrația inițială a soluției. Astfel pentru seria de concentrație 1 M în ioni Mg^{2+} , cristalizarea este completă după 6 ore, pentru temperatura de 20°, după 5 ore la 25° și după 4 ore la 30°.

La seria de concentrație 2M, viteza de transformare a precipitatului este mult mai mică și anume la temperatura de 35° cristalizarea devine vizibilă după 5 ore și este completă la 7 ore. La temperatura de 40° cristalizarea începe după 3 ore și este completă după 4 ore, pentru ca la 45° după 3 ore cristalizarea să fie completă. Rezultă de aci că dublarea concentrațiilor soluției atrage după sine o scădere a vitezei de transformare a precipitatului de aproximativ 2 ori.

În lumină polarizată nu se disting forme cristaline decît la cristalizarea completă, de unde se deduce că cristalizarea începe din interior spre exteriorul particulelor, masa amorfă din exterior împiedicînd punerea în evidență a formelor cristaline.

În figura 1 sînt redată fotografiile (300 X) luate din oră în oră, ale probelor seriei 1M, la 25°, unde se vede transformarea bruscă a precipitatului după 5 ore.

Același lucru se poate constata și pentru probele seriei de concentrație 2 M, la 45° C, probe la care cristalizarea este completă după 3 ore.

Datele roentgenografice ale probelor, confirmă — după cum era de așteptat — pe cele microscopice, însă mai arată și un detaliu în plus. În timp ce la microscop transformarea precipitatului cu formarea cristalelor apare ca o transformare continuă, determinările roentgenografice indică un regres al cristalizării înainte de cristalizarea totală. Astfel în figura 2 s-au reprezen-

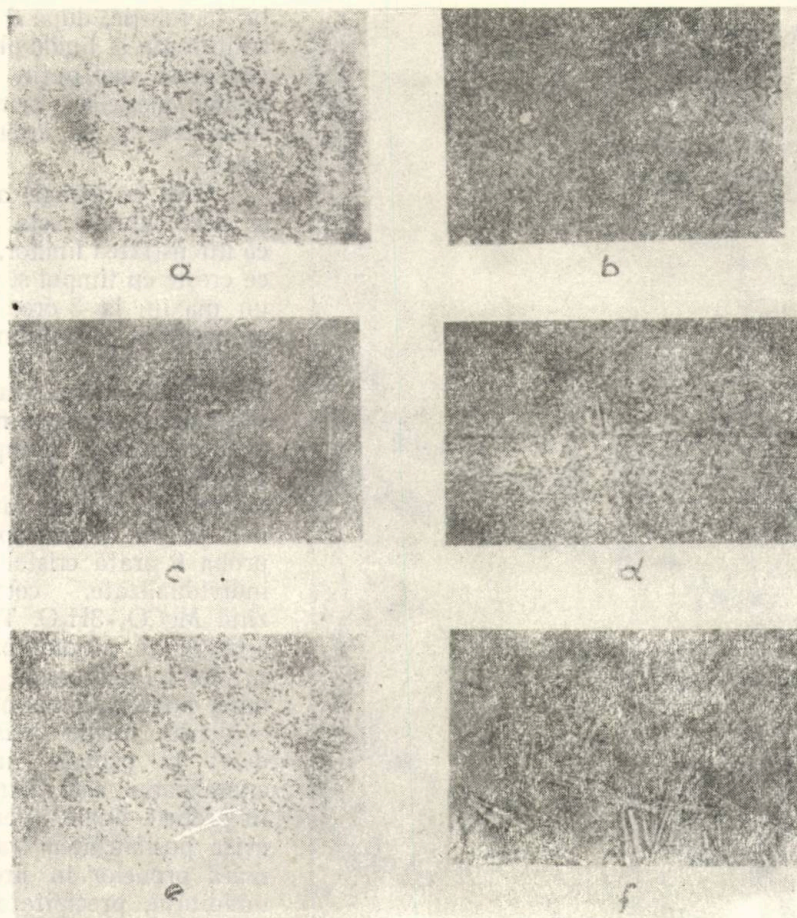
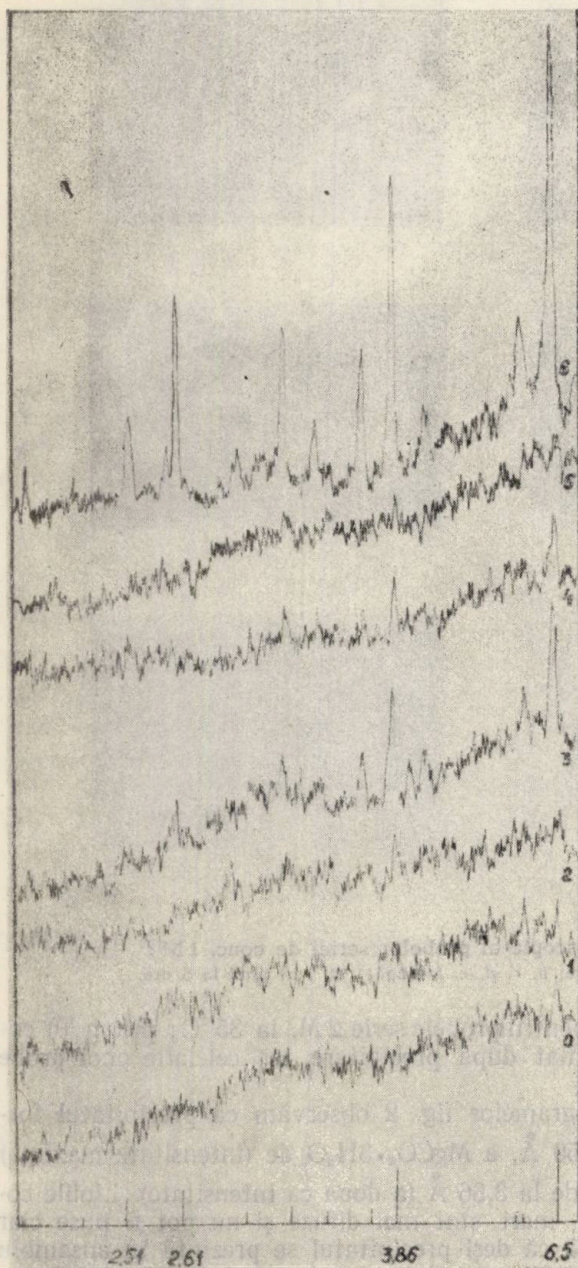


Fig. 1. Aspectul microscopic al probelor seriei de conc. 1 M :

a=imediat după precipitare; b, c, d, e, f=după 1, 2, . . . până la 5 ore.

tat roentgenogramele obținute pentru probele serie 2 M, la 35°C ; prima (0) corespunde unei probe luate imediat după precipitare, iar celelalte unor probe luate după 1, până la 6 ore.

Din examinarea roentgenogramelor fig. 2 observăm că precipitatul format inițial prezintă linia de $6,50 \text{ \AA}$, a $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de (intensitate maximă) [11] bine conturată, ca și linia de la $3,86 \text{ \AA}$ (a doua ca intensitate). Liniile corespunzătoare unghiurilor mai mari sînt mai difuze și nu pot fi puse clar în evidență. Acest lucru denotă că deși precipitatul se prezintă în ansamblu ca o masă amorfă, totuși germenii cristalini, corespunzînd $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ iau naștere încă de la începutul formării precipitatului. Prin lăsarea precipitatu-



lui în soluție, după 3 ore se conturează și liniile planelor reticulare mai puțin dense, liniile planelor principale fiind nete și de intensitate mare.

Ceea ce atrage atenția și pare curios, este faptul că intensitatea liniilor, după ce crește cu timpul și atinge un maxim la 3 ore, scade, ajungând la un minim după 5 ore, pentru ca la 6 ore liniile să apară cu intensitățile maxime, care se mențin apoi constante. Comparând aceste date cu cele de la microscop, trebuie menționat că, la microscop doar proba 6 arată cristale bine individualizate, corespunzând $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Trebuie amintit că studiul precipitatului la microscop, în lumină polarizată nu pune în evidență forme cristaline decât în probele în care cristalizarea este completă, în probele finale. (Pentru a evita posibilitatea transformării probelor în prezența umidității, precipitatele separate au fost spălate și uscate imediat cu alcool etilic și eter etilic anhidru.)

Din figurile 3 și 4 în care s-au reprezentat valorile intensității liniei de la $3,86 \text{ \AA}$, în funcție de timp, se vede că toate probele au o comportare identică. Această comportare comună se ma-

Fig. 2. Debye-gramele probelor seriei de conc. 2M , la 35°C :

O—imediat după precipitare: 1, 2, 3, 4, 5, 6—după 1, 2, până la 6 ore.

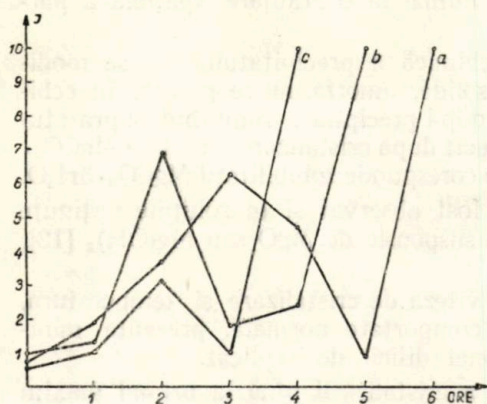


Fig. 3. Modificarea intensității liniei de la 3,86 Å în funcție de timp, pentru probele seriei de conc. 1 M.:

a=20 °C; b=25 °C; c=30 °C.

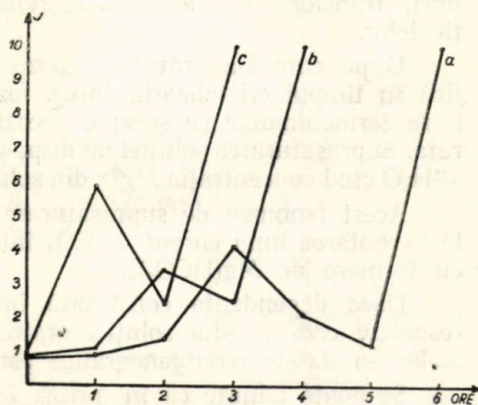


Fig. 4. Modificarea intensității liniei de la 3,86 Å în funcție de timp, pentru probele seriei de conc. 2 M. l:

a=35 °C; b=40 °C; c=45 °C.

nifestă prin prezența unui maxim intermediar, urmat de un minim pronunțat, înaintea cristalizării totale. Ceea ce diferă de la o probă la alta sînt pozițiile, în funcție de timp, a maximumului intermediar, a minimumului și a maximumului final. Timpul la care apar cele trei puncte depinde de concentrația soluției mamă și de temperatura de lucru, atît diluția cît și ridicarea temperaturii acționînd în sensul reducerii timpului de apariție a fiecărui punct caracteristic.

Comparînd rezultatele obținute la studiul variației randamentului [10] cu datele microscopice și roentgenografice găsim o foarte bună corelație între timpul în care se obține randamentul maxim de separare a magneziului din soluție și timpul în care are loc cristalizarea integrală a $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Bineînțeles că acest timp depinde de factorii arătați anterior, temperatura și difuzia avînd rolul principal în viteza de formare a cristalelor. Pentru a ilustra mai bine cele arătate mai sus s-a luat în discuție proba de la 25 °C, din soluția de concentrație 1 M. Randamentul de separare a Mg^{2+} din soluție imediat după precipitare, este egal cu aproximativ 56% și pînă la 4 ore atinge abia 57% pentru ca la 5 – 6 ore să crească brusc pînă la 81%.

În figura 1 – date microscopice – momentul cristalizării totale este localizat de asemenea între 4 și 5 ore, după cum și datele roentgenografice – fig. 3, b – localizează cristalizarea totală tot între 4 și 5 ore. Discuția poate fi extinsă și la celelalte probe, cu aceleași concluzii.

Din cele arătate mai sus rezultă că la amestecarea soluțiilor se formează un precipitat amorf care conține însă și germeii cristalini ai $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Acest precipitat se transformă în timp, în prezența soluției mamă, dar întrucît analiza chimică și datele roentgenografice ale precipitatului, la precipitare și în cursul transformării corespund compoziției carbonatului trihi-

drat, transformarea acestuia se referă numai la o aranjare spațială a particulelor.

După cum s-a arătat compoziția chimică a precipitatului nu se modifică în timpul cristalizării, totuși faza solidă, amorfă, nu se găsește în echilibru termodinamic cu soluția, aceasta după precipitare rămânând suprasaturată. Suprasaturarea soluției nu dispare decât după cristalizarea totală a $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ când concentrația Mg^{2+} din soluție corespunde solubilității $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Acest fenomen de suprasaturare a fost observat și în soluțiile obținute la barbotarea unui curent de CO_2 într-o suspensie de MgO sau $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [12], cu formare de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

Dacă dependența constatăată între viteza de cristalizare și temperatura, respectiv concentrația soluției arată o comportare normală, prezența minimeilor în datele reontgenografice este mai dificil de explicat.

Se poate admite că în prima fază a cristalizării pînă la primul maxim — are loc o restructurare a particulelor în interiorul masei de precipitat, timp în care cristalele nu sînt în contact cu soluția suprasaturată. În momentul în care, fie în urma cristalizării din masa precipitatului, fie datorită suprasaturării, în contact cu soluția apar fețe cristaline, în sistem se produce o cristalizare bruscă, determinată în primul rînd de suprasaturarea soluției. În continuare, formarea cristalelor este însoțită și de dizolvarea, respectiv recristalizarea microcristalitelor din masa de precipitat și a precipitatului înșusi și probabil că la limita celor două procese, de restructurare a precipitatului amorf și de cristalizare propriu-zisă să existe o etapă în care formele cristaline nu sînt suficient de bine formate, încît acest fapt să ducă la apariția minimeilor respective pe roentgenograme.

Mai trebuie remarcat că, în comparație cu cazul precipitării Mg^{2+} din soluție, cu Na_2CO_3 , cînd alături de carbonatul trihidrat se formează și carbonat bazic, hidromagnezitul, la precipitarea magneziului cu amestec de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ în proporțiile arătate, nu se formează decât trihidratul $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; cauza constă în alcalinitatea mai scăzută a soluției în cazul de față, unde ionii NH_4^+ din soluție reduc concentrația ionilor OH^- , în timp ce la folosirea Na_2CO_3 datorită hidrolizei, concentrația ionilor OH^- este mai ridicată.

BIBLOGRAFIE

1. H. Menzel și A. Bruchner, Zt. fur Electrochem. 1930, t. 36 p 63.
2. A. Savin și D. Totoiescu, Studii și cercetări de chimie 1955 t.III p. 33
3. W. Lewy, Ann. de chim. 1937, t. VII p.145
4. G. Lucas, C.R. 1949 t. 229 p 1026
5. O. K. Ianatieva și I. S. Rasonskaia, J. Neorg. Him. 1961, t. VI p. 1424.
6. M. Bender, R. S. Sprague, Journal Inorg. Nuclear chem. 1965 t. 27 p. 1872.
7. T. Atoda, J. Sci. Research Inst. Tokio, 1954 t. 48 p. 173.
8. R. M. Dell și A. Weller, Trans Farad Soc. 1959 t. 55 p. 2203.

9. C. Drăgulescu, P. Tribunescu, Olga Gogu, Bul. St. și Techn. I. P. T. 1964 t. 9 (23) p. 29.
10. C. Drăgulescu, P. Tribunescu Olga Gogu, Bul. St. și Tehn. I.P.T. 1966 t 11 (25) p. 437.
11. L. I. Mirkin, Spravocinik po rentgenostrukturnom analizu policristalov. Gosudarstv. izd fiz. matem. lit. p. 492 Moscova 1961.
12. R. L. Evans și H. W St. Clair, Industrial and Engineering Chemistry 1949 vol. 41 nr. 12 p. 2814.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(РЕЗЮМЕ)

В работе приводятся данные микроскопического и рентгенографического исследования $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с момента осаждения до полной кристаллизации. Полученные данные показывают что исходный осадок, хотя имеет аморфный вид, содержит зачатки кристаллов $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Скорость преобразования аморфной фазы в кристаллическую, увеличивается с ростом температуры и с уменьшением концентрации маточного раствора. Раствор сейчас же после осаждения, остается перенасыщенным и равновесие между двумя фазами: раствор-твердое тело, устанавливается лишь при образовании твердой кристаллической фазы.

ETUDE SUR LA FORMATION ET LA CRISTALLISATION DU $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(RÉSUMÉ)

Dans le travail on présente les données d'une étude microscopique et roentgénographique, effectuée sur $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dès son précipitation jusqu'à la cristallisation complète. Les données obtenues montrent que le précipité initial, bien qu'il se présente amorphe, renferme les germes cristallins du $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La vitesse de transformation: phase amorphe $\rightarrow$ phase cristalline augmente avec la température et avec la diminution de la concentration de la solution mère. La solution, après la précipitation, reste sursaturée et l'équilibre de deux phases: solution — solide s'établie seulement à la formation de la phase solide cristalline.

DIE VERBESSERUNG DER ARBEITSBEDINGUNGEN IN DER HYDROELEKTROMETALLURGIE DES ZINKS DURCH DAS VIBRIEREN DER KATHODE

VON

GH. FACSKO und I. RĂDOI

In der Arbeit wird der Einfluss der Stromdichte, der Konzentration der Zinkionen und der der Schwefelsäure auf die Stromausbeute, bei der Abscheidung des Zinks an einer vibrierenden Kathode, im Vergleich zu einer stationären, untersucht. In allen untersuchten Fällen hat das Vibrieren der Kathode ein Anwachsen der Stromausbeute bewirkt, wobei die Differenzen in stark sauren und an Zinkionen armen Lösungen bis zu 30% erreichen konnten.

Die extraktive Metallurgie stellt gegenwärtig äusserst schwierige und komplexe Probleme, da die Metalle aus immer ärmeren Erzen gefördert und unter ökonomischen Bedingungen mit einem möglichst hohen Reinheitsgrad erhalten werden müssen. Deshalb wendet sich die Metallurgie immer häufiger an physikalisch-chemische Trennungs- und Extraktionsmethoden.

Unter den verschiedenen Methoden nimmt die Hydroelektrometallurgie einen immer bedeutenderen Platz ein. Im Vergleich zu ihren Vorteilen aber, setzt sie sich verhältnismässig langsam durch. Dieser Zustand ist der Tatsache zuzuschreiben, dass die in Betrieb befindlichen hydroelektrometallurgischen Anlagen eine verhältnismässig kleine Produktivität aufweisen, grosse Flächen einnehmen und grosse Mengen an Metall, manchmal auch an Edelmetallen, in Form von Elektrolyt und Anoden blockieren. Dies ist den kleinen Stromdichten mit denen gearbeitet wird zu verdanken.

Deshalb stellt die Steigerung der Stromdichte in den hydroelektrometallurgischen Prozessen und dadurch der Produktivität der Elektrolysezellen, ein äusserst aktuelles Problem von Weltinteresse dar.

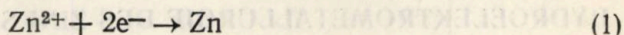
Selbstverständlich soll die Steigerung der Stromdichte nicht zur Herabsetzung der Stromausbeute führen, wobei es wünschenswert ist, dass der Erschöpfungsgrad des Elektrolyten im Elektrolyseprozess möglichst fortgeschritten sei.

Sich in diesen Problemenkreis einordnend, verfolgt die gegenwärtige Arbeit die Verbesserung der Parameter des elektrolytischen Extraktionsprozesses des Zinks.

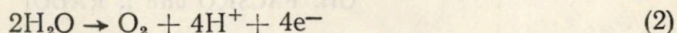
THEORETISCHER TEIL

Die Extraktion des Zinks auf hydroelektrometallurgischem Wege erfolgt aus einer schwefelsauren Zinksulfatlösung, mit einer Aluminiumkathode und einer Bleianode.

Die Elektrodenreaktionen sind die folgenden:
an der Kathode findet die Abscheidung des Zinks statt

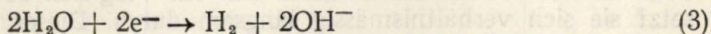


an der Anode die Entladung der OH^- -Ionen mit Freiwerden von Sauerstoff und Bildung freier Schwefelsäure:



Die Abscheidung des Zinks aus neutraler Zinksulfatlösung gelingt aus mehreren Gründen nicht.

Da das Zink ein Standardpotential von $-0,76\text{ V}$ aufweist, im Vergleich zum $-0,41\text{ V}$ betragenden Entladungspotential des Wasserstoffes aus neutralem Medium, kann eine kathodische Abscheidung des Zinks aus wässriger Lösung nur dank der hohen Überspannung des Wasserstoffes am Zink stattfinden. Bei einer Stromdichte von 1000 A/m^2 , in einer 1 n -Schwefelsäurelösung, bei 25°C , beträgt die Überspannung des Wasserstoffes an einer Zinkkathode $0,97\text{ V}$ [1]. Wie hoch immer die Überspannung des Wasserstoffes aber auch ist, kann eine kathodische Abscheidung des Zinks nur unter gleichzeitiger Entladung von Wasserstoff stattfinden. Die Entladung des Wasserstoffes hat eine Alkalinisierung des Raumes aus nächster Kathodennähe gemäss der Gleichung



und die gleichzeitige Bildung von Zinkhydroxid und basischen Zinksalzen, die, indem sie den normalen Elektrokristallisationsprozess stören, unvermeidlich zu schwammartigen Niederschlägen führen, zur Folge. Die Neigung des Zinks schwammartige Niederschläge aus neutralen Lösungen zu liefern dürfte ja allbekannt sein. Deshalb muss die Lösung gleich zu Beginn der Elektrolyse sauer sein.

Die Elektrolyse der Zinksulfatlösungen wird mit einer unlöslichen Bleianode durchgeführt wodurch sich parallel mit der kathodischen Abscheidung des Zinks, Schwefelsäure in äquivalenter Menge bildet. Dementsprechend ist die weitere Ansäuerung der Elektrolytlösung im Laufe der Elektrolyse prinzipiell nicht zu vermeiden.

Die anfängliche Säurezugabe zur Elektrolytlösung erfolgt auch zwecks Sicherung einer befriedigenden Leitfähigkeit, in Anbetracht der Herabsetzung der Elektrolysespannung und des elektrischen Energieverbrauchs.

Bei der Elektrolyse einer schwefelsauren Zinksulfatlösung weisen die Polarisationskurven die Form jener aus Abbildung 1 auf.

Die reelle Polarisationskurve III. ist die Resultate der Polarisationskurven des Entladungsprozesses der Wasserstoffionen I. und der der Zinkionen II. Die Polarisationskurve des Wasserstoffes, die bei einem positiveren Potential

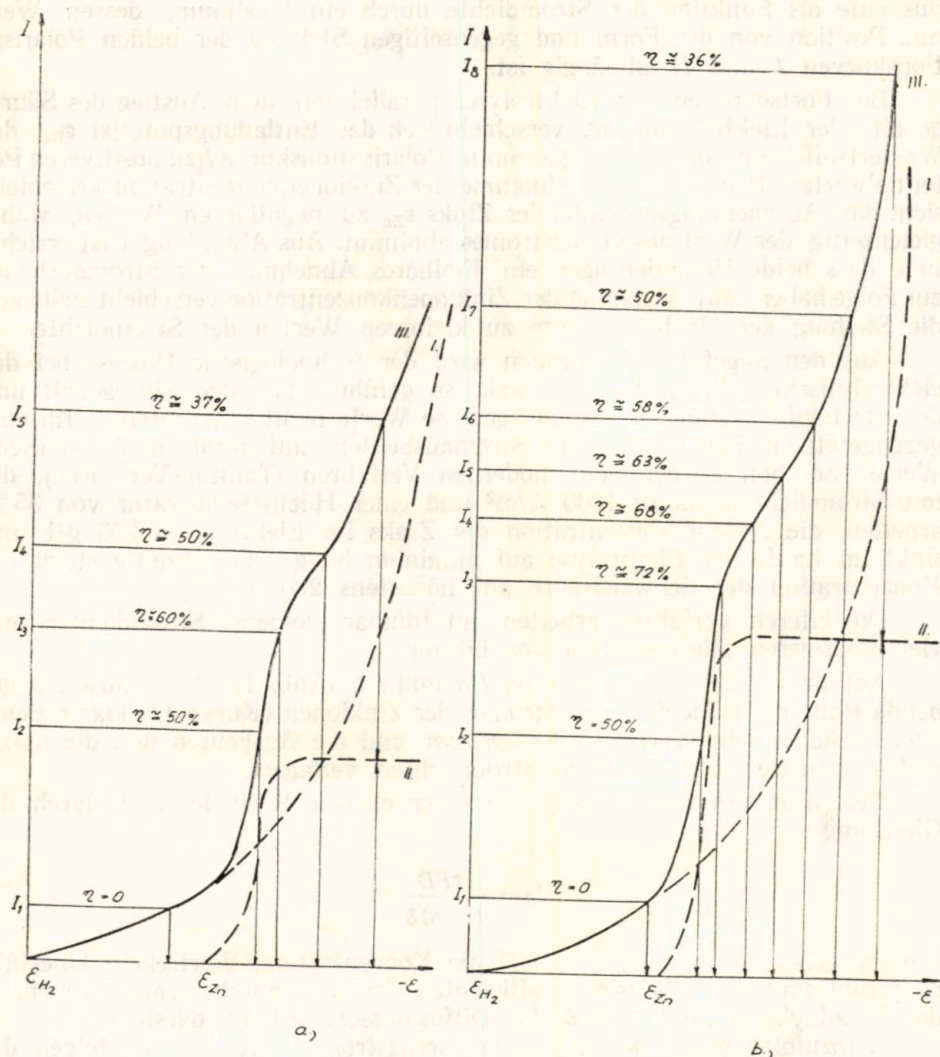


Abb. 1. Theoretisches Polarisationsdiagramm einer schwefelsauren Zinksulfatlösung:

Kurve I: Polarisationskurve des Wasserstoffes; Kurve II: Polarisationskurve des Zinks; Kurve III: Reelle Polarisationskurve der Lösung, Resultate der Kurven I und II; a: Fall eines niedrigeren Grenzstromes des Zinks; b: Fall eines hohen Grenzstromes des Zinks.

als die des Zinks beginnt, kennzeichnet sich durch eine betonte Polarisierung. Die des Zinks weist anfangs eine schwächere Polarisierung auf, wird aber durch die Existenz eines Grenzstromes gekennzeichnet, dessen Höhe eine Funktion der Zinkionenkonzentration in der Lösung ist.

In der Abbildung sind auf der Ordinate einige Stromdichten mit den entsprechenden Stromausbeuten angedeutet. Wie ersichtlich, geht die Stromausbeute als Funktion der Stromdichte durch ein Maximum, dessen Wert und Position von der Form und gegenseitigen Stellung der beiden Polarisationskurven *I* und *II* abhängig ist.

Bei Fortschreiten der Elektrolyse, parallel mit dem Anstieg des Säuregehalts der Elektrolytlösung, verschiebt sich das Entladungspotential ϵ_{H_2} des Wassertoffes und damit die gesamte Polarisationskurve *I* zu positiveren Potentialwerten. Parallel mit der Abnahme der Zinkionenkonzentration verschiebt sich das Abscheidungspotential des Zinks ϵ_{Zn} zu negativeren Werten, wobei gleichzeitig der Wert des Grenzstromes abnimmt. Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, dass beide Veränderungen ein fühlbares Abnehmen der Stromausbeute zur Folge haben. Mit Abnahme der Zinkionenkonzentration verschiebt sich auch die Stellung der Höchstausbeute zu kleineren Werten der Stromdichte.

Aus den angeführten Gründen wird der technologische Prozess bei der elektrolytischen Extraktion des Zinks so geführt, dass der Säuregehalt und der Erschöpfungsgrad der Lösung, gewisse Werte nicht überschreitet. Im entgegengesetzten Fall sinken die Stromausbeuten auf total unökonomische Werte. So beträgt bei den modernen Verfahren (Tainton-Verfahren), die mit Stromdichten bis zu 1000 A/m² und einer Höchsttemperatur von 35 °C arbeiten, die Anfangskonzentration des Zinks im Elektrolyten 220 g/l und sinkt im Laufe der Elektrolyse auf minimum 35 g/l. Gleichzeitig steigt die Konzentration der Schwefelsäure auf höchstens 280 g/l [2].

Die älteren Verfahren arbeiten mit fühlbar kleineren Stromdichten und viel niedrigeren Säuregehalten der Lösung.

Aus dem Vergleich der Kurven *I a* und *I b* (Abb. 1) ist die ausschlaggebende Rolle der Höhe des Grenzstromes der Zinkionen (Kurve *II*) klar ersichtlich. Je höher sein Wert ist um so grösser sind die Ausbeuten und die maximale Ausbeute ist zu höheren Stromdichten verlagert.

Der Wert des Grenzstromes an einer ebenen Kathode wird durch die Gleichung

$$I_d = \frac{zFD}{(1-n)\delta} c$$

wiedergegeben, worin *c*, *z*, *n* und *D* die Konzentration, Wertigkeit, Überföhrungszahl und den Diffusionskoeffizienten der sich abscheidenden Ionen, *F* die Faraday'sche Zahl und δ die Diffusionsschichtdicke darstellen.

Demzufolge steigt der Wert des Grenzstromes mit dem Ansteigen des Diffusionskoeffizienten und dem Abnehmen der Diffusionsschichtdicke.

Der Diffusionskoeffizient *D* wächst mit dem Ansteigen der Temperatur. Mit dem Ansteigen der Temperatur aber nimmt die Überspannung des Was-

serstoffes beträchtlich ab. Deshalb hat das Ansteigen der Temperatur bei der elektrolytischen Extraktion des Zinks einen stark negativen Einfluss und muss strengstens vermieden werden.

Die Diffusionsschichtdicke nimmt durch Rühren ab. In vorherigen Arbeiten haben wir die starke Wirkung des Vibrierens der Kathode auf den Wert des Diffusionsstromes [3], sowie den äusserst günstigen Einfluss, den das Vibrieren der Kathode auf einige hydroelektrometallurgische Verfahren hat [4 – 6], gezeigt.

Deshalb ist es zu erwarten, dass das Vibrieren der Kathode auch im Falle der Hydroelektrometallurgie des Zinks einen günstigen Einfluss auf die Ausbeutungsparameter haben wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

Unsere experimentellen Versuche setzten sich zur Aufgabe, den Einfluss des Vibrierens der Kathode auf die Stromausbeute bei der elektrolytischen Extraktion des Zinks, unter verschiedenen Elektrolysebedingungen, zu verfolgen.

Dementsprechend wurden schwefelsaure Zinksulfatlösungen verschiedener Konzentrationen zwischen einer Aluminiumkathode von 2×2 cm die vorerst mit Zink überdeckt wurde und zwei Bleianoden mit je einer Fläche von 20 cm^2 , elektrolysiert. Der Abstand zwischen den Elektroden betrug 4 cm.

Die Temperatur der Lösung wurde mittels eines Thermostaten bei $40 \pm 0,1^\circ \text{C}$ gehalten.

Die Kathode war stationär oder wurde mit einer Frequenz von 50 Hz und einer Amplitude von ungefähr 2 mm, mittels eines elektromagnetischen Vibrators, dessen Bau in einer vorherigen Arbeit [7] beschrieben wurde, vibriert.

In der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss des Vibrierens der Kathode auf die Stromausbeute, bei verschiedenen Stromdichten unter äusserst ungünstigen Bedingungen für die Elektrolyse (7 g Zn^{2+} / 1,200 g H_2SO_4 /l und 40°C) verfolgt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

Wie ersichtlich, ist der Einfluss des Vibrierens bemerkenswert. Er vergrössert in allen Fällen die Stromausbeute, wobei in einigen Fällen die Steigerung bis zu 30% erreichen kann.

In der zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss des Vibrierens der Kathode auf die Stromausbeute bei verschiedenen Zinkionenkonzentrationen in der Lösung verfolgt. Die Stromdichte betrug 2000 A/m^2 , die Konzentration der Schwefelsäure 200 g/l und die Temperatur 40°C . Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 wiedergegeben.

Auch diesmal ist eine Steigerung der Stromausbeute durch das Vibrieren festzustellen. Die Differenzen, die bei höheren Zinkionenkonzentrationen kleiner sind, können bei Abnahme der Konzentration bis über 20% erreichen.

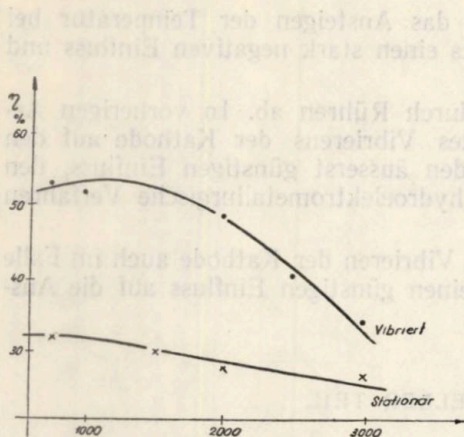


Abb. 2. Stromausbeute als Funktion der Stromdichte, bei vibrierender Kathode o-o-o- und bei stationärer Kathode x-x-x-.

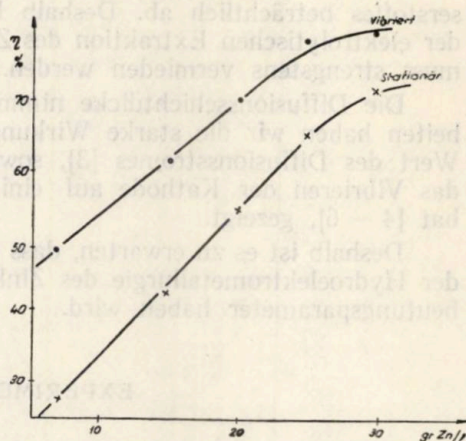


Abb. 3. Stromausbeute als Funktion der Zinkionenkonzentration, bei vibrierender Kathode o-o-o- und bei stationärer Kathode x-x-x-.

In der dritten Versuchsreihe wurde der Einfluss des Vibrierens der Kathode auf die Stromausbeute, bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen verfolgt. Die Stromdichte betrug 2000 A/m^2 , die Zinkionenkonzentration 30 g/l und die Temperatur 40°C . Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 wiedergegeben.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist der Einfluss des Vibrierens auf die Stromausbeute schwächer bei niedrigeren Säurekonzentrationen und höheren Stromausbeuten, was ja zu erwarten war, steigt aber fühlbar mit dem Anwachsen des Säuregehalts und Abnahme der Stromausbeute.

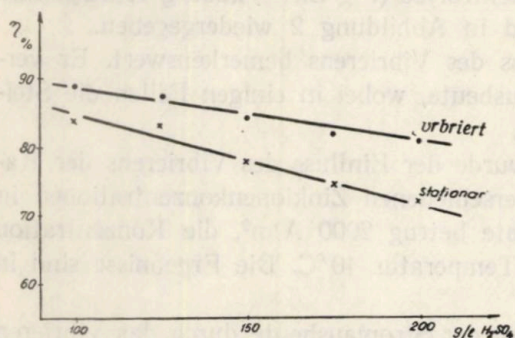


Abb. 4. Stromausbeute als Funktion der Schwefelsäurekonzentration bei vibrierender Kathode o-o-o- stationärer Kathode x-x-x-.

In allen unseren Versuchen verfolgten wir auch die Spannung der Elektrolysezelle. Trotz aller ungünstigen Bedingungen im Vergleich zur industriellen Zelle lag die Spannung zwischen 3,4 und 4 Volt, annähernd der Spannung der industriellen Zellen. So z. B. betrug die Spannung im Falle einer Lösung mit $15 \text{ g Zn}^{2+}/\text{l}$ und $200 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ bei 2000 A/m^2 3,7 V und im Falle einer Lösung von $7 \text{ g Zn}^{2+}/\text{l}$ und $200 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ bei 1500 A/m^2 , nur 3,5 V.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Unsere theoretischen Erwägungen, sowie die experimentellen Ergebnisse, zeigen den äusserst günstigen Einfluss des Vibrierens der Kathode auf den elektrolytischen Extraktionsprozess des Zinks.

So weist das Vibrieren der Kathode folgende Vorteile auf:

— sie ermöglicht die Anwendung höherer Stromdichten (1500 — 2000 A/m²) mit günstigen Strom- und Energiausbeuten und steigert so die Produktivität der Elektrolysezelle,

— sie sichert höhere Ausbeuten auch im Falle niedrigerer Zinkionenkonzentrationen und höherer Schwefelsäurekonzentrationen und ermöglicht so eine viel fortgeschrittenere Erschöpfung des Elektrolyten.

LITERATURVERZEICHNIS

1. G. Milazzo, *Electrochemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1963, p. 471
2. Ibid. p. 477 — 78.
3. Gh. Facsko, Rev. Roumaine de Chim., **11**, 191 (1966).
4. I. Rădoi, Gh. Facsko, Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem., 1963, p. 443.
5. I. Rădoi, J. Julean şi Gh. Facsko, Stud. Univ. Babeş Bolyai Chem. 1963, p. 451
6. Gh. Facsko şi I. Rădoi, Bul. Inst. Politeh. Timişoara **10**, 43 (1965).
7. Gh. Facsko şi Fr. Golumbioschi, Rev. Roumaine Chim., **11**, 207 (1966).

IMBUNĂTĂŢIREA PARAMETRILOR DE LUCRU IN
HIDROELECTROMETALURGIA ZINCULUI PRIN VIBRAREA
CATODULUI

(REZUMAT)

În lucrare se studiază influenţa densităţii de curent, a concentraţiei ionilor de zinc şi cea a acidului sulfuric asupra randamentului de curent la depunerea zincului pe un catod vibrat în comparaţie cu depunerea pe un catod staţionar.

În toate cazurile studiate vibrarea catodului a provocat o creştere a randamentului de curent, în soluţii puternic acide şi sărace în ioni de zinc, această diferenţă putînd atinge valori de pînă la 30%.

УЛУЧШЕНИЕ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ В ГИДРОЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ ЦИНКА ПУТЕМ ВИБРИРОВАНИЯ КАТОДА

(РЕЗЮМЕ)

В работе исследуется влияние плотности тока, а также концентрации ионов цинка и серной кислоты на выход по току при осаждении цинка на вибрирующем катоде по сравнению с осаждением на неподвижном катоде.

Во всех исследованных случаях, вибрирование катода вызвало увеличение выхода по току, однако в растворах очень кислых и бедных в ионах цинка, эта разница может достиг значений до 30%.

ÜBER DEN WÄRMEÜBERGANG BEIM SIEDEN VON LÖSUNGEN

VON

Z. GROPSIANU, D. KOHN und A. IOVI

In der vorliegenden Arbeit wird eine Vorrichtung zur experimentellen Bestimmung der Wärmeübergangszahl α beim Sieden beschrieben. Es werden Gleichungen zur Berechnung der Koeffizienten wässrigen und methanolischen Harnstofflösungen angeführt. Ferner werden Beziehungen zur Berechnung des Koeffizienten α beim Sieden von reinem Methanol aufgestellt.

Es werden zur Berechnung von α beim Sieden von Lösungen einfache, allgemein gültige Beziehungen, wie folgt, festgelegt.

$$\alpha = k_1 \cdot C^{-a} \cdot q^b$$

$$\alpha = k_2 \cdot C^{-n} \cdot \Delta t^m$$

Bei Lösungen von Gemischen aus Mononatrium und Dinatriumphosphat ist der Koeffizient α beim Sieden eine additive Grösse und kann aus folgender Gleichung berechnet werden:

$$\alpha_{am} = A\alpha_1 + B\alpha_2.$$

Zur Berechnung von Verdampfern muss die Wärmeübergangszahl α beim Sieden bekannt sein.

Die in der Fachliteratur beschriebenen Untersuchungen ermöglichten verschiedene Beziehungen zur Berechnung der Wärmeübergangszahl beim Sieden von Flüssigkeiten, vor allem für Wasser, aufzustellen [1 – 7]. Unter diesen Beziehungen ist jene von G. N. Krujilin die umfassendste, und hat folgenden Ausdruck:

$$\alpha = 7,77 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\rho_v \cdot r}{\rho_l - \rho_v} \right)^{0,033} \left(\frac{\rho_l}{\sigma} \right)^{0,333} \frac{\lambda_l^{0,75} \cdot q^{0,7}}{\eta_l^{0,45} \cdot C_l^{0,12} \cdot T_s^{0,37}}$$

wobei:

- ρ_v, ρ_l – die Dichte des Dampfes und der Flüssigkeit kg/m³,
- η_l – die dynamische Zähigkeit der Flüssigkeit, kg/m.s,
- c_l – die spezifische Wärme der Flüssigkeit, J/kg.grd.,
- λ_l – der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient der Flüssigkeit, W/m.grd,
- σ – die Oberflächenspannung der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf, kg/s²,
- r – die Verdampfungswärme, J/kg,
- T_s – die Siedetemperatur der Flüssigkeit, °K,
- q – die Wärmebelastung, W/m², ist.

Die Anwendung dieser Beziehung zur Berechnung der Wärmeübergangszahl beim Sieden von Lösungen, setzt die Kenntnis von physikalischen Konstanten voraus, die bei den meisten Lösungen ganz, oder zum Teil fehlen; ihre Bestimmung, ist besonders bei konzentrierten Lösungen schwierig. Andererseits, besteht zwischen dem berechneten und dem experimentell bestimmten Wert der Wärmeübergangszahl beim Sieden, falls diese Konstanten vorhanden sind, keine genügende Übereinstimmung [8].

Folglich ist die experimentelle Bestimmung und das Aufstellen von spezifischen Gleichungen zur Berechnung der Wärmeübergangszahl beim Sieden von Lösungen angezeigt.

In der Fachliteratur [9 – 14] werden verschiedene Typen von Apparaten zur experimentellen Bestimmung des Koeffizienten α beschrieben. Sie unterscheiden sich durch Form und Lage des Heizkörpers und Art der Erwärmung der Wärmeübergangsfläche. Die experimentellen Vorrichtungen gestatten die Messung der Wärmebelastung der Heizfläche sowie der Differenz zwischen ihrer Temperatur und der Siedetemperatur der Flüssigkeit, was die Berechnung des Koeffizienten α mit Hilfe folgender Beziehung ermöglicht:

$$\alpha = \frac{q}{\Delta t}, \text{ W/m}^2 \cdot \text{grad}.$$

In den durchgeführten Versuchen wurde ein Apparat verwendet (Abb. 1), dessen Heizfläche aus einem mit Wechselstrom gespeisten Metallrohr bestand. Die in der Fachliteratur beschriebenen ähnlichen Vorrichtungen, verwenden zur Heizen stets Gleichstrom [12].

Die Temperatur, einer mit Wechselstrom erwärmten Heizfläche kann durch folgenden Ausdruck berechnet werden:

$$t = t_c - \frac{q_0}{2\rho\omega c} \sin 2\omega\tau.$$

Wobei:

- t – Temperatur der Heizfläche, °C,
- t_c – Temperatur der Heizfläche, bei Verwendung eines Gleichstromes als Energieträger, °C,
- q_0 – Wärmemenge die in der Zeiteinheit und der Volumeneinheit des Wärmekörpers, durch den Joule – Lenz Effekt, entsteht, W/m³.
- ω – Kreisfrequenz, rad/s,
- τ – Zeit,
- c – spezifische Wärme des Materials aus dem der Heizkörper hergestellt ist, J/kg·grad.,
- ρ – Dichte des Materials, kg/m³.

Aus der Beziehung geht hervor dass im stationären Zustand, die Temperatur der mit Wechselstrom gespeisten Heizfläche Schwingungen ausführt, die symmetrisch zur Temperatur liegen, die beim Heizen mit Gleichstrom vorhanden wäre. Die Temperaturschwankungen haben eine Amplitude von

$q_0/2\rho\omega c$, und eine doppelt so grosse Kreisfrequenz wie jene des zum Heizen verwendeten Wechselstromes. Im Falle eines mit Wechselstrom von 500 A gespeisten Stahlrohres ist die Amplitude der Temperaturschwankung $4 \cdot 10^{-2}^\circ\text{C}$, also praktisch vernachlässigbar.

Die Temperatur der Heizfläche wurde aus der Temperatur der Innenwand des Heizrohres berechnet. Im Durchführung dieser Korrektur wurde folgende, in der Fachliteratur angeführte [12] Beziehung, verwendet:

$$t_{pe} = t_{pi} - \frac{q \cdot d_e}{4\lambda} \left[1 - \frac{2 \ln \frac{d_e}{d_i}}{\left(\frac{d_e}{d_i} \right)^2 - 1} \right]$$

wo:

t_{pe} — die Aussenwandtemperatur, $^\circ\text{C}$,

t_{pi} — die Innenwandtemperatur, $^\circ\text{C}$,

q — die Wärmebelastung der Heizfläche, W/m^2 ,

λ — der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient des Rohres, $\text{W/m} \cdot \text{grad}$,

d_e, d_i — der äussere und innere Durchmesser des Rohres, m.

Das Gerät wurde überprüft durch Bestimmung der Wärmeübergangszahl beim Sieden von Wasser; die erhaltenen Werte stimmen mit den in der Fachliteratur erhaltenen Ergebnissen überein [2], [4], [5], [7].

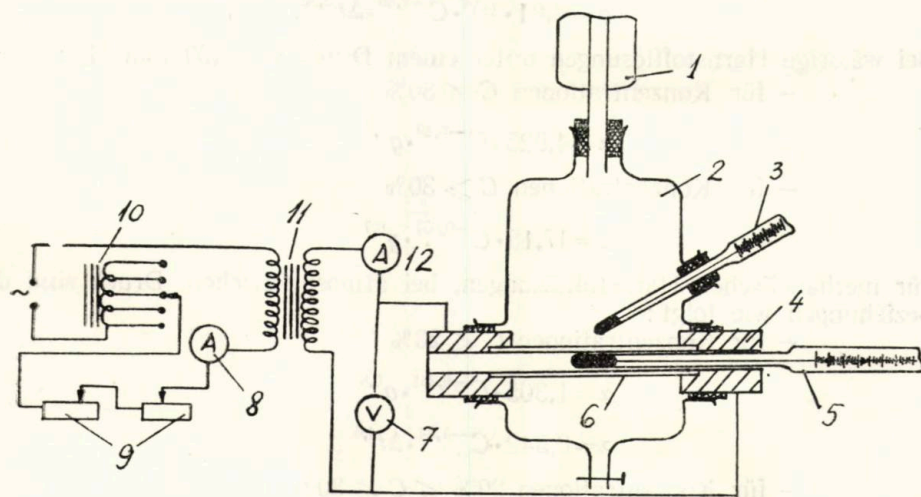


Abb. 1. Schematische Darstellung der Anlage zur Bestimmung der Wärmeübergangszahl beim Sieden von Lösungen:

1 — Kühler; 2 — Glasgefäss; 3 — Thermometer zum Messen der Siedetemperatur; 4 — Kupferelektroden; 5 — Thermometer zur Messung der Wandtemperatur; 6 — rostfreies Stahlrohr; 7 — Voltmeter; 8 — Amperemeter; 9 — Rheostate; 10 — Autotransformator; 11 — Abwärtstransformator; 12 — Amperemeter.

Mit Hilfe dieser Anlage wurde die Wärmeübergangszahl α beim Sieden von Lösungen bestimmt die in der chemischen Industrie von grosser Bedeutung sind (wässrige Lösungen von Mononatriumphosphat, Dinatriumphosphat, Gemisch von Mono- und Dinatriumphosphat, in einem molaren Verhältnis von 1:2, Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat, Natriumphosphat, Harnstoff bzw. methanolischer Harnstoff und Methanol). Die Versuche wurden an Lösungen von verschiedener Konzentration bei atmosphärischem und auch bei niedrigeren Druck durchgeführt, im Bereich intensiven Siedens, bei thermischer Heizflächenbelastung zwischen $8,5 \cdot 10^4$ und $5,7 \cdot 10^5$, W/m². In früheren Arbeiten [8], [15 – 18] wurden einfache Beziehungen aufgestellt zur Berechnung des Koeffizienten α in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung, der thermischen Oberflächenbelastung und dem Temperaturunterschied. Für wässrige und methanolische Harnstofflösungen bzw. für reinen Methanol werden auf Grund der schon veröffentlichten experimentellen Werten [19], folgende Beziehungen vorgeschlagen:

Bei wässrigen Harnstofflösungen, unter atmosphärischem Druck:

– für Konzentrationen $C \leq 35\%$

$$\alpha = 4,27 \cdot C^{-0,226} \cdot q^{0,7}$$

$$\alpha = 1,11 \cdot 10^2 \cdot C^{-0,89} \cdot \Delta t^{2,33}$$

– für Konzentrationen $C \geq 35\%$

$$\alpha = 29,9 \cdot C^{-0,78} \cdot q^{0,7}$$

$$\alpha = 6,01 \cdot 10^4 \cdot C^{-2,66} \cdot \Delta t^{2,33}$$

Bei wässrige Harnstofflösungen unter einem Druck von 460 mm Hg:

– für Konzentrationen $C \leq 30\%$

$$\alpha = 4,925 \cdot C^{-0,29} \cdot q^{0,7}$$

– für Konzentrationen $C \geq 30\%$

$$\alpha = 17,15 \cdot C^{-0,667} \cdot q^{0,7}$$

Für methanolischen Harnstofflösungen, bei atmosphärischem Druck sind die Beziehungen wie folgt:

– für Konzentrationen $C \leq 20\%$

$$\alpha = 1,305 \cdot C^{-0,251} \cdot q^{0,8}$$

$$\alpha = 0,542 \cdot C^{-1,34} \cdot \Delta t^{4,6}$$

– für Konzentrationen $20\% \leq C \leq 30\%$

$$\alpha = 2,805 \cdot C^{-0,507} \cdot q^{0,8}$$

$$\alpha = 5,17 \cdot 10^2 \cdot C^{-3,6} \cdot \Delta t^{4,6}$$

– für Konzentrationen $30\% \leq C \leq 40\%$

$$\alpha = 7,59 \cdot 10^{-2} \cdot C^{0,556} \cdot p^{0,8}$$

$$\alpha = 7,48 \cdot 10^{-10} \cdot C^{4,4} \cdot \Delta t^{4,6}$$

Für reinen Methylalkohol bei Unterdruck bis zum atmosphärischem Druck, wurde folgende Gleichung aufgestellt:

$$\alpha = 0,852 \cdot q^{0,8} \cdot p^{0,196}$$

wobei:

p – der Druck in ata darstellt.

* * *

Alle angeführten Beziehungen, die auch früher veröffentlicht wurden [8], [15 – 18] haben die gleiche Struktur, entsprechend den Ausdrücken:

$$\alpha = k_1 \cdot C^{-a} \cdot p^b$$

und

$$\alpha = k_2 \cdot C^{-n} \cdot \Delta t^m$$

wobei, k_1 , k_2 , a , b , n und m die Lösungen kennzeichnende Koeffizienten sind, und C die Konzentration der Lösung, in Massenprozenten ausgedrückt, darstellt.

Die Werte der Koeffizienten aus den oben angeführten Gleichungen für verschiedene Lösungen, Konzentrationsbereiche und Siededrucke sind in der Tabelle 1 enthalten.

Vergleicht man die Beziehung, die zur Berechnung der Wärmeübergangszahlen α beim Sieden der Lösungen von Mononatriumphosphat, Dinatriumphosphat und deren Gemische dienen [Abb. 2], so geht hervor dass zwischen dem Koeffizienten α der Lösung des Phosphatgemisches und der Lösung der einzelnen Komponenten, folgende Zusammenhang besteht:

$$\alpha_{am} = A \cdot \alpha_1 + B \cdot \alpha_2$$

wobei:

A – die Konzentration der Mononatriumphosphatlösung (kg Salz/kgLösung) und

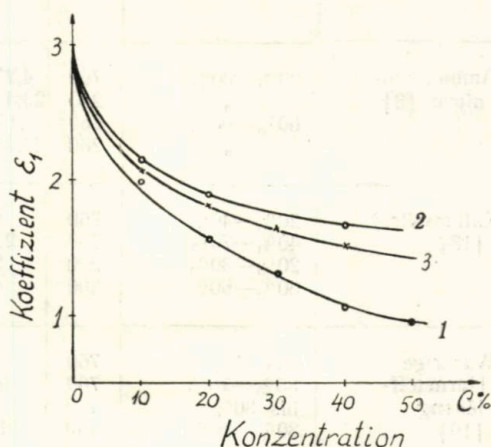


Abb. 2. Die Abhängigkeit des Koeffizienten ε_1 aus der Gleichung $\alpha = \varepsilon_1 \cdot q^{0,7}$ [15–17], von der Konzentration der Phosphatlösungen:

1 – Mononatriumphosphat; 2 – Dinatriumphosphat; 3 – Gemisch der Phosphate

Tabelle 1

Lösung	Konzentrationsbereich (Massenprozent)	Siededruck (Torr)	k_1	a	b	k_2	n	m
Mononatriumphosphat [15]	bis 20%	760	4,55	0,345	0,7	$1,4 \cdot 10^2$	1,125	2,33
	20%—50%	300	9,88	0,25	0,62	—	—	—
	"	760	9,22	0,575	0,7	$2,54 \cdot 10^3$	2,07	2,33
	"	300	24,4	0,55	0,62	—	—	—
Dinatriumphosphat [16]	bis 40%	760	2,43	0,165	0,7	37,6	0,52	2,33
	"	300	3,24	0,218	0,7	—	—	—
Gemisch von Mono und Dinatriumphosphat in einem molaren Verhältnis 1:2, [17]	bis 20%	760	2,76	0,135	0,7	28,5	0,421	2,33
	20%—40%	760	4,17	0,273	0,7	128	0,92	2,33
	46,5% (Schmelze)	760	4,0	—	0,6	36,3	—	1,465
	bis 40%	300	13,63	0,33	0,61	$11,52 \cdot 10^2$	0,77	1,38
Natriumphosphat	46,5% (Schmelze)	300	3,16	—	0,61	34,8	—	1,38
	bis 30%	760	3,645	0,314	0,7	—	—	—
	bis 20%	760	—	—	—	36,8	0,722	2,33
Ammoniumnitrat [8]	20%—30%	760	—	—	—	$2,1 \cdot 10^2$	1,312	2,33
	20%—60%	760	4,27	0,23	0,7	$1,39 \cdot 10^2$	0,81	2,33
	"	260	23,4	0,192	0,545	—	—	—
Kaliumnitrat [18]	60%—90%	760	$1,175 \cdot 10^3$	1,6	0,7	$2,66 \cdot 10^9$	4,9	2,33
	"	260	$26,35 \cdot 10^3$	1,9	0,545	—	—	—
	"	260	—	—	—	—	—	—
Wässrige Harnstofflösung [19]	20%—40%	760	8,95	0,386	0,7	$1,27 \cdot 10^3$	1,36	2,33
	40%—70%	760	21,15	0,65	0,7	$20,45 \cdot 10^3$	2,12	2,33
	20%—30%	300	3,42	0,208	0,7	68	0,71	2,33
	30%—60%	300	4,3	0,274	0,7	$1,84 \cdot 10^2$	1	2,33
Methanolische Harnstofflösung [19]	Bis 35%	760	4,27	0,226	0,7	$1,11 \cdot 10^2$	0,89	2,33
	35%—70%	760	29,9	0,78	0,7	$6,01 \cdot 10^4$	2,66	2,33
	bis 30%	460	4,925	0,29	0,7	—	—	—
	30%—70%	460	17,15	0,667	0,7	—	—	—
Methanolische Harnstofflösung [19]	bis 20%	760	1,305	0,251	0,8	0,542	1,34	4,6
	20%—30%	760	2,805	0,507	0,8	$5,17 \cdot 10^2$	3,6	4,6
	30%—40%	760	$7,59 \cdot 10^{-2}$	—0,556	0,8	$7,48 \cdot 10^{-10}$	—4,4	4,6

B — die Konzentration der Dinatriumphosphatlösung (kg Salz/kg Lösung) ist.

Diese Gleichung zeigt, dass die Wärmeübergangszahl beim Sieden dieses Gemisch eine additive Grösse ist.

Aus der Arbeit geht hervor dass die Wärmeübergangszahl α beim Sieden in komplexer Weise von der Natur der Lösung abhängt und als eine physikalische Grösse für sich betrachtet werden kann, die, die Lösung vom Standpunkt des Wärmeüberganges beim Sieden kennzeichnet. Diese Grösse wird am besten unmittelbar experimentell bestimmt und nicht auf Grund von anderen physikalischen Konstanten berechnet.

LITERATURVERZEICHNIS

1. T.B. Drew und J. W. Hoopes, *Advances in Chemical Engineering*, Band I und II Acad. Press, New-York, 1956 p. 1.
2. M. Miheev, *Fundamentals of Heat Transfer*, (Translated from the russian), Peace Publishers, Moskva, p. 116.
3. C. C. Kutateladze, *Teploperedacea pri kondens i kipenii*, Maşghiz Moskva, 1952 p. 3.
4. K. F. Pavlov, P. G. Romankov und A. A. Noskov, *Exerciții și probleme la cursul de procese și aparate din tehnologia chimică*, (Übersetzung aus Russ. Ed. Didactică și pedagogică, București 1966.
5. K. Stephan, *Chem. Ind. Tech.* **35**, 775 (1963).
6. D. A. Labuntsov, *Teploenergetica* **10**, 60 (1963).
7. F. Müller, *Wärmeübergang bei der Verdampfung unter hohen Drucken* (Dissertation) Berlin 1966.
8. Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Rev. Roumaine Chim.* **14** 451 (1969).
9. M. Iacob und W. Linke, *Phys. Ztsch.* **36**, 267 (1935).
10. R. F. Gaertner und J. W. Westwater, *Chem. Eng. Progr. Symp.* **59**, 39 (1960).
11. I. Szentgyörgyi, *Rev. Phys. Acad. R.P.R. Tom VI* (1961) Supl.
12. B. S. Petuhov, *Studiul experimental al proceselor de transmitere a căldurii*, Ed. Tehn. București 1956 (Übersetzung aus Russ).
13. A. J. Lowery und J. W. Westwater, *Ind. Eng. Chem.* **49**, 1445 (1957).
14. W. R. van Wijk und S. J. D. van Stralen, *Chem. Ing. Tech.* **37**, 509 (1965).
15. Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Rev. Roumaine Chim.* **14**, 721 (1969).
16. Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Rev. Roumaine Chim.* **14**, 873, (1969).
17. Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Rev. Roumaine Chim.* **14** 1031 (1969).
18. Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Rev. Roumaine Chim.* **15**, 887, (1970).
19. Z. Gropşianu, D. Kohn und A. Iovi, *Rev. Roumaine Chim.* **12**, 485, (1967).

ASUPRA TRANSFERULUI DE CĂLDURĂ LA FIERBEREA SOLUȚIILOR

(REZUMAT)

În lucrare se prezintă o instalație pentru determinarea coeficienților parțiali de transfer de căldură α la fierbere și se dau relații pentru calculul acestui coeficient, la fierberea soluțiilor apoase și metanolice de uree. În continuare, se dau formule pentru calculul coeficientului α la fierberea metanolului

pur. Se stabilesc dependențe simple pentru calculul lui α la fierberea soluțiilor, de forma :

$$\alpha = k_1 \cdot C^{-a} \cdot q^b$$

$$\alpha = k_2 \cdot C^{-n} \cdot \Delta t^m.$$

La soluțiile amestecurilor de fosfat monosodic și disodic, coeficientul α la fierbere este o mărime aditivă, putînd fi calculat cu relația :

$$\alpha_{am} = A\alpha_1 + B\alpha_2$$

О ТЕПЛОТДАЧИ ПРИ КИПЕНИИ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРОВ

(РЕЗЮМЕ)

В работе приведена установка для определения частичных коэффициентов теплоотдачи α при кипении и даны уравнения для расчета этих коэффициентов при кипении водных и метанольных растворов мочевины. Также даны уравнения для расчёта коэффициента α при кипении чистого метанола.

Установлены простые уравнения для расчета коэффициента α при кипении растворов

$$\alpha = k_1 \cdot C^{-a} \cdot q^b$$

$$\alpha = k_2 \cdot C^{-n} \cdot \Delta t^m.$$

Значения коэффициентов k_1 , k_2 , a , b , n , m , для различных растворов приведены в таблице.

Для растворов смесей моно и дифосфатов натрия коэффициенты теплоотдачи при кипении α являются прибавленными величинами и можно рассчитать их при помощи уравнения :

$$\alpha_{CM} = A\alpha_1 + B\alpha_2$$

INFLUENȚA OXIDULUI DE ALUMINIU CA MODERATOR AL REACȚIEI DE OBTINERE A DISILICIURII DE MOLIBDEN PE CALE ALUMINOTERMICĂ

DE

R. ABRAMOVICI, M. ENACHE

În vederea studierii rolului moderatorului (Al_2O_3) în reacția aluminotermică a maselor din sistemul $\text{Al}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$, a fost urmărită variația intensității reacției în funcție de proporția de moderator, luându-se drept criteriu de apreciere, variația energiei luminoase emise în cursul reacției. Alături de scăderea așteptată a energiei reacției odată cu creșterea conținutului de moderator, s-a constatat și degajarea de MoO_3 din masele cu conținut redus de moderator. Analiza roentgenografică a arătat o variație însemnată a compoziției calitative și cantitative a masei reacționate în funcție de conținutul de moderator. Randamentul maxim în MoSi_2 (81%) a fost atins în cazul maselor cu un conținut de 40% moderator. Odată cu creșterea proporției acestuia din urmă, randamentul scade brusc. În masele puțin reactive (cu conținut ridicat de moderator) apare o siliciură de molibden mai săracă în siliciu — Mo_5Si_3 .

Disiliciura de molibden cunoaște o folosire din ce în ce mai largă, atât ca material pentru corpuri de încălzire pentru temperaturi ridicate, cât și în acele cazuri când se cere un material care trebuie să reziste atât temperaturilor ridicate cât și diverșilor agenți chimici corosivi.

Într-o lucrare anterioară [1] a fost tratată obținerea pe cale aluminotermică a disiliciurii de molibden. Există o serie de domenii în care prezența aluminei (sub formă de corindon) care se formează alături de disiliciură conform reacției $3\text{MoO}_3 + 6\text{SiO}_2 + 14\text{Al} = 3\text{MoSi}_2 + 7\text{Al}_2\text{O}_3$, nu micșorează, sau micșorează într-o proporție acceptabilă proprietățile tehnice ale materialului rezultat din această reacție. Pe de altă parte, ar exista posibilitatea de a separa alumina prin tratarea produsului reacției aluminotermice cu anumiți acizi [2] [3]. Apare deci justificat interesul pe care îl prezintă acest procedeu de obținere a disiliciurii de molibden.

În legătură cu acest procedeu trebuie relevate două aspecte: unul reprezentat prin introducerea în amestecul de reacție a unui moderator fără care reacția ar decurge explosiv [1], cel de al doilea, prin existența în masa reacționată a unor produse secundare de reacție. După cum reiese din cele de mai jos, existența acestora din urmă pare a fi în legătură cu prezența moderatorului, respectiv cu proporția de moderator introdus.

Lămurirea acestor probleme care prezintă importanță pentru obținerea pe cale aluminotermică a disiliciurii de molibden constituie scopul urmărit în lucrarea de față.

În vederea stabilirii unei eventuale relații între variația intensității reacției aluminotermice (și deci a proporției de moderator) și compoziția produsului final, a fost urmărită variația intensității energiei luminoase emisă de masa aflată în curs de reacție și luată drept măsură a intensității acesteia din urmă.

Au fost alcătuite 5 mase compuse din amestec termitic ($\text{MoO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Al}$) și moderator (alumină calcinată) în proporție crescândă din 10 în 10% (tabelul 1). După amestecare, s-au obținut prin presare, pastilele corespunzătoare.

S-a lucrat cu o instalație compusă dintr-un cuptor de calcinare în care au fost aduse la reacție pastilele, o celulă fotoelectrică (cu inerție mică) și un osciloscop. Deplasările spotului au fost înregistrate fotografic. Întrucât în cazul reacțiilor energice, deplasările spotului erau și ele corespunzător de mari, ieșind uneori din cadrul aparatului, s-a lucrat la diferite valori ale tensiunii, o gradație pe verticala rețelei cadranelui reprezentând 100 – 200 mV.

În figura 1 este redată una din oscilogramele astfel obținute.

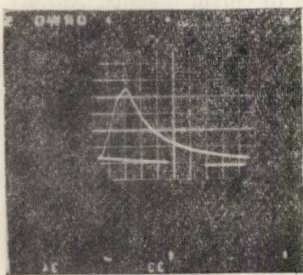


Fig. 1. Oscilograma corespunzătoare masei 5.

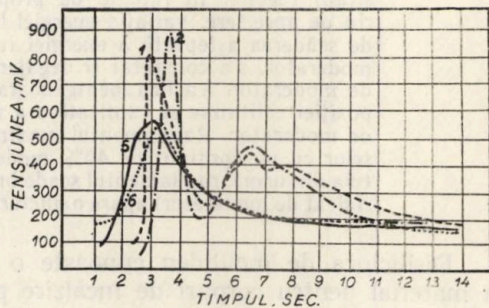


Fig. 2. Oscilogramele corespunzătoare maselor 1, 2, 5, 6 transpuse la aceeași scară a tensiunilor.

Deoarece la majoritatea înregistrărilor, momentul declanșării aparatului fotografic nu corespunde cu poziția de pornire a spotului, oscilogramele respective prezintă mai multe ramuri. Pentru a realiza continuitatea curbelor, precum și pentru a le plasa în aceeași scară a tensiunilor, s-a făcut transpunerea lor pe un grafic (figura 2).

Curbele obținute se plasează după alura lor în trei categorii: curbe cu un singur pic, cele care prezintă cel puțin două picuri distincte și curbe cu formă intermediară. S-a renunțat la transpunerea acestora din urmă în vederea unei reprezentări mai clare a fenomenului urmărit. Curbele 1, 2, 5, 6 din fig. 2 corespund respectiv maselor 1, 2, 5, 6, din tabelul 1.

Corelând forma curbelor cu compoziția maselor corespunzătoare, se constată că maselor 5 și 6, cu conținut ridicat de moderator, le corespund curbe cu un singur pic și că pe măsura creșterii proporției de termit (și deci de reducerea celei de moderator) pe curbă apar noi picuri din ce în ce mai distincte fapt care iese clar în evidență în cazul maselor 1 și 2.

Studiul comparativ al curbelor indică pentru masele cu conținut mare de moderator o degajare de lumină care scade treptat în intensitate odată cu consumarea reacției. Curbele corespunzătoare maselor cu puțin moderator, deci foarte reactive, indică după cum era de așteptat, o degajare de lumină mai intensă decât în cazul precedent, intensitatea scăzând apoi brusc, pentru a crește apoi din nou. S-a constatat că originea scăderii bruște și trecătoare a intensității luminoase înregistrate rezidă în degajarea gazoasă care obturează un timp scurt masa aflată în curs de reacție, provocând inflexiunea corespunzătoare a curbei. În continuare s-a putut constata că într-adevăr în cazul maselor foarte reactive (cu puțin moderator), ridicarea puternică și bruscă a temperaturii duce la volatilizarea unei părți din MoO_3 din amestecul reactiv. Pe părțile mai reci ale cuptorului au fost identificate depuneri de MoO_3 sublimat.

În vederea studiului compoziției masei reacționate, pastilele obținute în modul arătat mai sus, au fost plasate în pat de grafit, reacția aluminotermică amorsându-se într-un cuptor electric la temperatura de cca. 750°C , după care ele au fost analizate pe cale roentgenografică. Aceasta a fost efectuată la un difractometru cu contor Geiger-Müller tip TUR-M. 61 utilizându-se radiația FeK (30 kV, 16 mA), la o viteză unghiulară de $1^\circ/\text{min}$. Pentru analiza cantitativă, reflexele urmărite au fost înregistrate la o viteză unghiulară de $12^\circ/\text{min}$.

Pentru dozarea probelor care conțin numai MoSi_2 și Al_2O_3 a fost utilizată metoda etalonului extern, folosindu-se drept etalon, aluminiul. Au fost construite curbele de dozare măsurându-se intensitatea reflexelor $d = 2,02\text{\AA}$ pentru MoSi_2 și $d = 2,085\text{\AA}$ pentru Al_2O_3 la amestecuri etalon conținând respectiv 25, 40 și 75% MoSi_2 .

Dozarea MoSi_2 și Al_2O_3 în probele care conțin în afara acestor substanțe și alți compuși, a fost făcută prin metoda etalonului intern, utilizându-se ca etalon CaF_2 adăugată la probe în proporție constantă de 30%.

Analizele roentgenografice au scos la iveală o variație însemnată a compoziției maselor reacționate în funcție de conținutul de moderator.

Din analiza datelor din tabelul 1 reies următoarele.

— Randamentul în MoSi_2 crește odată cu proporția de moderator pînă la 81% (corespunzătoare unui conținut de moderator de 40%), după care scade brusc. Creșterea conținutului de moderator provoacă o scădere corespunzătoare a energiei reacției ceea ce la rîndul său se traduce prin diminuarea cantității de anhidridă molibdenică sublimată în cursul reacției.

— Proporția de alumina din masele 1–4 reacționate, este aparent mai mare decât cea teoretică, ceea ce se explică prin scăderea greutății masei reacționate ca urmare a sublimării anhidridei molibdenice.

— În masele 1, 2, 6, apare un compus neidentificat, reprezentat probabil prin siliciu elementar format prin reducerea bioxidului de siliciu și care ca urmare a cantității insuficiente de MoO_3 (parțial sublimată în cazul maselor 1 și 2 și legată sub altă formă în masa 6), a rămas ca atare în masele respective.

— În masele 5 și 6 apare o siliciură de molibden mai săracă în siliciu decât disiliciura — Mo_5Si_3 .

Tabelul 1

Compoziția maselor înainte și după reacție

Nr. masei	Compoziția masei înainte de reacție %		Compoziția teoretică a masei reacționate %		Compoziția reală a masei reacționate %				Rendament %
	Termit	Moderator	MoSi ₂	Al ₂ O ₃	MoSi ₂	Al ₂ O ₃	rest prin diferență		
							%	Compoziție	
1	90	10	35,1	64,9	9	79	14	— SiO ₂ , urme — Compus neidentificat	28
2	80	20	31,2	68,8	15	77	8	— SiO ₂ — Compus neidentificat	43
3	70	30	27,3	72,7	22	76	2	SiO ₂	79
4	60	40	23,4	76,6	20	79	1	SiO ₂ , urme	81
5	50	50	19,5	80,5	12	82	6	Mo ₅ Si ₃	61
6	40	60	15,6	84,4	1	85	14	— Mo ₅ Si ₃ — Compus neidentificat	6

Formarea acestora din urmă în masele 5 și 6, ar putea fi explicată ca reprezentând consecința conținutului ridicat de moderator, în virtutea căruia un număr de particule de moliibden (reduc din oxid) nu ar mai fi în contact cu numărul suficient de particule de siliciu pentru a forma disiliciura, în locul ei luând naștere Mo₅Si₃.

Pentru cercetarea acestei posibilități, s-a efectuat calculul volumului ocupat de fiecare componentă în ansamblul fiecărei mase studiate și a numărului relativ de particule.

Elementele necesare pentru calcul au fost: proporția fiecărei componente în cele 6 mase (nereacționate), greutatea specifică a componentelor, forma și dimensiunile particulelor, ultimele fiind determinate pe cale microscopică.

Datele care au servit ca bază de calcul, precum și rezultatele corespunzătoare sînt redată respectiv în tabelele 2 și 3.

În ciuda caracterului aproximativ al calculului care rezultă din aproximațiile făcute cu privire la forma particulelor și din folosirea unor valori medii ale dimensiunilor lor, datele obținute prezintă posibilitatea unei aprecieri suficiente de apropiate de realitate ale condițiilor sterice vizate.

Pentru o reprezentare mai clară a acestor din urmă, numărul de particule din fiecare componentă a fost calculat în raport cu 1 particulă de moderator (Al₂O₃).

Tabelul 2

Forma și dimensiunile particulelor

Componenta	Forma	Dimensiunile medii μ
Al	Foite circulare	diametru=60
SiO ₂	Granule asimilate cu sfere	grosimea= 2
MoO ₃	Bastonașe paralelipipedice	diametru=10
Al ₂ O ₃	Granule asimilate cu sfere	52×10×10 diametru=40

Volumul și numărul relativ al particulelor

Tabelul 3

Nr. masei	Al ₂ O ₃		MoO ₃		SiO ₂		Al	
	Volum %	Număr relativ de particule	Volum %	Număr relativ de particule	Volum %	Număr relativ de particule	Volum %	Număr relativ de particule
1	7,8	1	21,8	19	34,9	284	35,5	26
2	16,0	1	19,8	8	32,0	122	32,2	10
3	24,5	1	18,0	5	28,4	69	29,1	6
4	33,5	1	15,8	3	25,2	44	25,5	4
5	43,1	1	13,4	2	21,4	30	22,1	3
6	53,2	1	11,0	1	17,7	20	18,1	2

După cum reiese din datele din tabelul 3, în cazul maselor 1–4, numărul de particule de MoO₃ și de SiO₂, precum și volumele respective, se găsesc față de valorile corespunzătoare referitoare la Al₂O₃, într-un raport care exclude (masele 1 și 2), sau reduce la minim (masele 3 și 4), influența (din punct de vedere steric) acestuia asupra mersului reacției. În cazul maselor 5 și 6, volumul ocupat de oxidul de aluminiu este de respectiv 43,1 și 53,2%, iar raportul corespunzător între numărul de particule este: 1 particulă Al₂O₃: 2 particule MoO₃ în masa 5 și 1 particulă Al₂O₃: 1 particulă MoO₃ în masa 6. Aceste condiții sterice creează posibilitatea ca particulele de Al₂O₃, interpuându-se între particulele de MoO₃ și cele de SiO₂ (respectiv între particulele de Mo și Si formate prin reducerea oxizilor corespunzători), să reducă probabilitatea contactului între aceste două componente ceea ce trebuie să contribuie la formarea unei siliciuri de molibden mai săracă în siliciu decât disiliciura.

CONCLUZII

Se constată că prezența moderatorului influențează atât compoziția calitativă cât și cea cantitativă a produsului rezultat din reacția aluminotermică a maselor din sistemul Al–MoO₃–SiO₂. Randamentul în disiliciură de molibden crește odată cu conținutul de moderator pînă la valoarea acestuia din urmă, egală cu 40%, după care scade brusc. În masele cu conținut redus de moderator, are loc sublimarea parțială a oxidului de molibden. Se constată prezența bioxidului de siliciu în urme și a unui compus neidentificat, probabil siliciu elementar. Masele cu conținut ridicat de moderator, se caracterizează prin proporția scăzută de disiliciură de molibden și prin existența alături de ea, a unei siliciuri de molibden mai sărace în siliciu. În aceste mase influența moderatorului se exercită și prin intermediul modificării condițiilor sterice.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Abramovici, M. Enache, Ker. Zeitsch 1967, Nr. 11, p. 699.
2. N. G. Mendlina, A. A. Novoselova, R. S. Ricikov, Zavodskaja Laboratoria 1959, Nr. 11, p. 1293.
3. W. Dawihl, K. Kuhn, B. D. K. 6, 1964 Nr. 6, p. 357.

ВЛИЯНИЕ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ КАК МОДЕРАТОРА РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИМ ПУТЕМ

(РЕЗЮМЕ)

Для определения роли модератора (Al_2O_3) в алюминотермической реакции масс в системе $\text{Al}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$, изучалось изменение интенсивности реакции в зависимости от пропорции модератора, используя в качестве оценочного критерия изменение световой энергии во время реакции. Кроме ожидаемого уменьшения энергии реакции вместе с ростом содержания модератора, было установлено и выделение MoO_3 из масс с небольшим содержанием модератора. Рентгенографический анализ показал значительное изменение качественного и количественного состава прореагировавшей массы в зависимости от содержания модератора. Максимальный выход MoSi_2 (81%) был достигнут в случае масс с содержанием 40% модератора. Вместе с ростом его пропорции выход резко уменьшается. В слабо реактивных массах (с большим содержанием модератора) появляется силицид молибдена с меньшим количеством кремния — Mo_5Si_3 .

L'INFLUENCE DE L'OXYDE D'ALUMINIUM EN TANT QUE MODÉRATEUR DE LA REACTION D'OBTENTION DU DISILICIURE DE MOLYBDÈNE PAR VOIE ALUMINOTHERMIQUE

(RÉSUMÉ)

A fin d'étudier le rôle du modérateur (Al_2O_3) dans la réaction aluminothermique des masses du système $\text{Al}-\text{MoO}_3-\text{SiO}_2$ on poursuit la variation de l'intensité de la réaction en fonction de la proportion du modérateur, en prenant comme critère d'appréciation, la variation de l'énergie lumineuse émise pendant la réaction. A côté de la décroissance attendue de l'énergie de la réaction, en même temps avec la croissance du contenu de modérateur, on constate un dégagement du MoO_3 des masses avec contenu réduit de modérateur. L'analyse roentgenographique a montré une variation considérable de la composition calitative et cantitative de la masse réagie en fonction du contenu de modérateur. Le rendement maximum en MoSi_2 (81%) a été atteint au cas des masses avec un contenu de 40% de modérateur. Avec la croissance de la proportion du dernier, le rendement décroît rapidement. Dans les masses peu réactives (avec contenu élevé de modérateur) apparaît un siliciure de molybdène plus pauvre en silicium — Mo_5Si_3 .

KONTINUIERLICHE TITRATION MIT ELEMENTEN DER NIEDERDRUCKPNEUMATIK *)

VON

R. MINGES, DELIA PERJU, A. DEAKY

Gemäss der vorliegenden Arbeit kann zum Bau einer kontinuierlichen Titrieranlage die Niederdruckpneumatik mit Vorteil angewandt werden da sie die Konstruktion eines einfachen Regelventils für kleinste Durchflüsse erlaubt und den Zusammenschluss des elektrischen und des pneumatischen Teils der Anlage vereinfacht.

Der Volumenstrom des Titriermittels wird im Falle der beschriebenen Anlage mit Hilfe eines elektrothermischen Durchflussmessers verfolgt. Dieser misst den in die Mariotteflasche einperlenden Luftstrom als proportionale Grösse zum Durchfluss des kontinuierlich ausströmenden Titriermittels.

Eine kontinuierliche Titrieranlage besteht im Wesentlichen aus einem Regelkreis mit festem Sollwert (Bild 1). Der Regler R verfolgt den Reaktionsablauf im Titrierbecher mit einem geeigneten Messfühler und steuert über ein Stellglied den Zufluss des Titriermittels derart, dass unabhängig von der Konzentration der gleichmässig zufließenden Probelösung, im Titrierbecher der Äquivalenzpunkt gehalten wird. Unter diesen Umständen ist der Durchfluss des Titriermittels ein Mass für die Konzentration der Probe, gemäss der Gleichung:

$$c_p = \frac{n_t \cdot c_t}{n_p \cdot q_p} \cdot q_t \quad (1)$$

in der: c_p , c_t — Konzentration der Probelösung bzw. des Titriermittels (Mol/l);

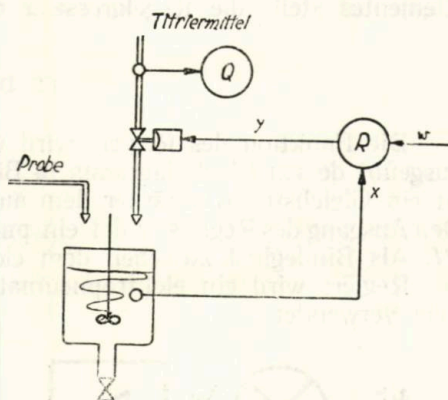


Bild. 1. Prinzipieller Aufbau einer kontinuierlichen Titrieranlage.

* Mitteilung aus dem Laboratorium für Automatisierung chemischer Prozesse der Technischen Hochschule Timișoara; Timișoara I, Blv- 30 Decembrie Nr 2, Rumänien.

n_p, n_t — Anzahl der Elektronen die seitens eines Moleküls der Probesubstanz bzw. des Titriermittels an der Titrationsreaktion beteiligt sind;

q_p, q_t — Durchfluss der Probelösung bzw. des Titriermittels (l/s).

Bei der Durchführung kontinuierlicher Titrationsen kommt es zu Schwierigkeiten beim Messen und Steuern des Titriermittelzuflusses da dieser sehr klein zu sein hat um den Verbrauch an Reagenzien möglichst niedrig zu halten [1].

In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit des Aufbaues einer kontinuierlichen Titrieranlage unter Verwendung von Elementen der Niederdruckpneumatik untersucht. Dies ist dadurch begründet dass die Niederdruckpneumatik den Bau eines einfachen Regelventils für kleinste Durchflüsse ermöglicht und gleichzeitig die Verknüpfung des elektrischen und pneumatischen Teils der Anlage konstruktiv vereinfacht. Als weiterer Beitrag zum Bau kontinuierlicher Titrieranlagen wird in der Arbeit eine einfache Vorrichtung zum elektrischen Registrieren des Titriermittelzuflusses beschrieben.

1. BAUTEILE DER KONTINUIERLICHEN TITRIERANLAGE

1.1. Der Meßfühler

Die Titrationsreaktion wird potentiometrisch verfolgt so dass der Messfühler ein galvanisches Element ist, bestehend aus einer der Reaktion spezifischen Indikatorelektrode und einer Bezugslektrode. Die Spannung dieses Elementes stellt die Regelgrösse x des Regelkreises dar (Bild 1).

1.2. Der Regler

Die Funktion des Reglers wird von einem elektropneumatischen System ausgeübt dessen Blockdiagramm in Bild 2 wiedergegeben ist. Der Eingangsteil ist ein Gleichstromverstärker dem auch die Rolle des Vergleichers zukommt. Den Ausgang des Reglers bildet ein pneumatischer Niederdruckrechenverstärker PI . Als Bindeglied zwischen dem elektrischen und dem pneumatischen Teil des Reglers wird ein elektropneumatischer Umformer mit zweiseitiger Kennlinie verwendet.

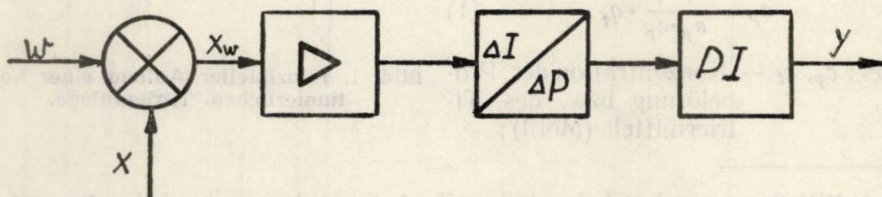


Bild. 2. Blockschema des elektropneumatischen Reglers.

1.2.1. Der Gleichstromverstärker

Die in Bild 3 wiedergegebene Schaltung entspricht der bekannten Struktur eines Gleichstromverstärkers mit hochohmigem Eingangswiderstand ($10^4 \text{ M}\Omega$). Eine Gleichrichtereinheit mit Zenerdioden liefert, vermittelt des Potentiometerwiderstandes R_1 , die Bezugsspannung E_w des Reglers.

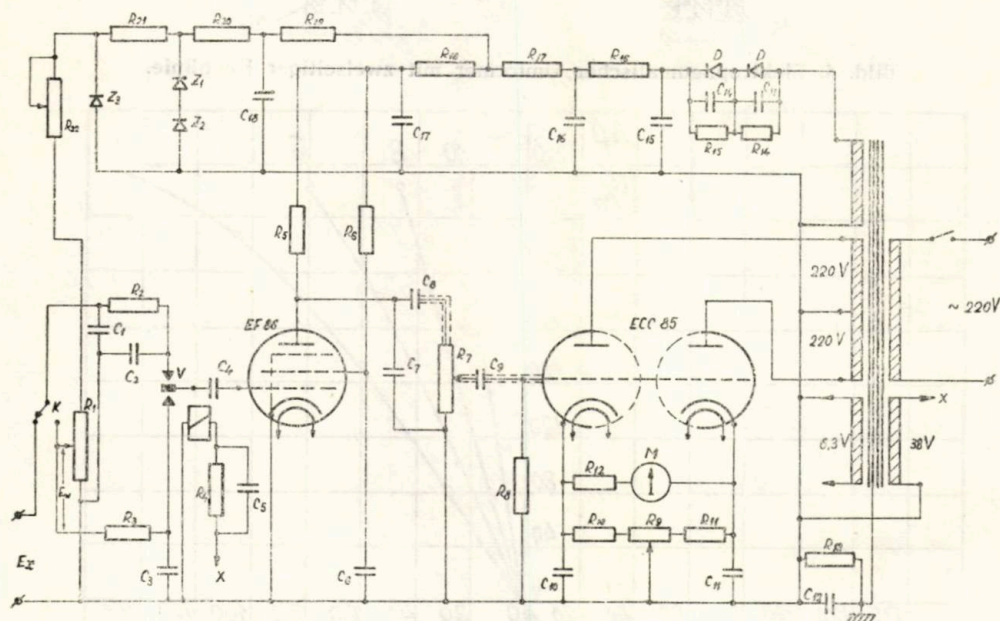


Bild. 3. Schaltschema des Gleichstromverstärkers.

Als Eingangsgröße des Verstärkers wirkt die Differenz zwischen der Bezugsspannung E_w und der Spannung E_x des Messfühlers. Als Ausgangsgröße wird die Differenz der Anodenströme der Doppeltriode ECC 85 verwendet.

Zur Anzeige der Regelabweichung x_w dient der Magnetoelektrische Galvanometer M.

Der Potentiometerwiderstand R_7 dient zur Einstellung des Proportionalbereiches für den gesamten Regler.

1.2.2. Der elektropneumatische Umformer

Die Verbindung zwischen dem elektrischen und pneumatischen Teil des Reglers wird durch den in Bild 4 wiedergegebenen Umformer hergestellt. Die beiden Tauchspulen B_1 und B_2 sind in der Schaltung des Gleichstromverstärkers als Widerstände R_{10} und R_{11} enthalten und verwandeln die Differenz der

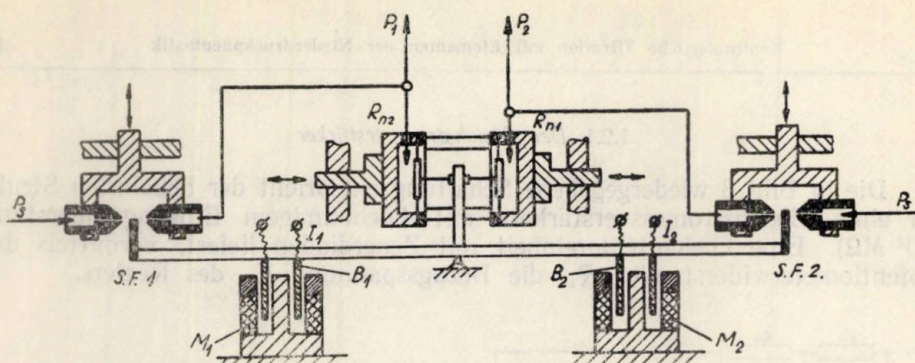


Bild. 4. Elektropneumatischer Umformer mit zweiseitiger Kennlinie.

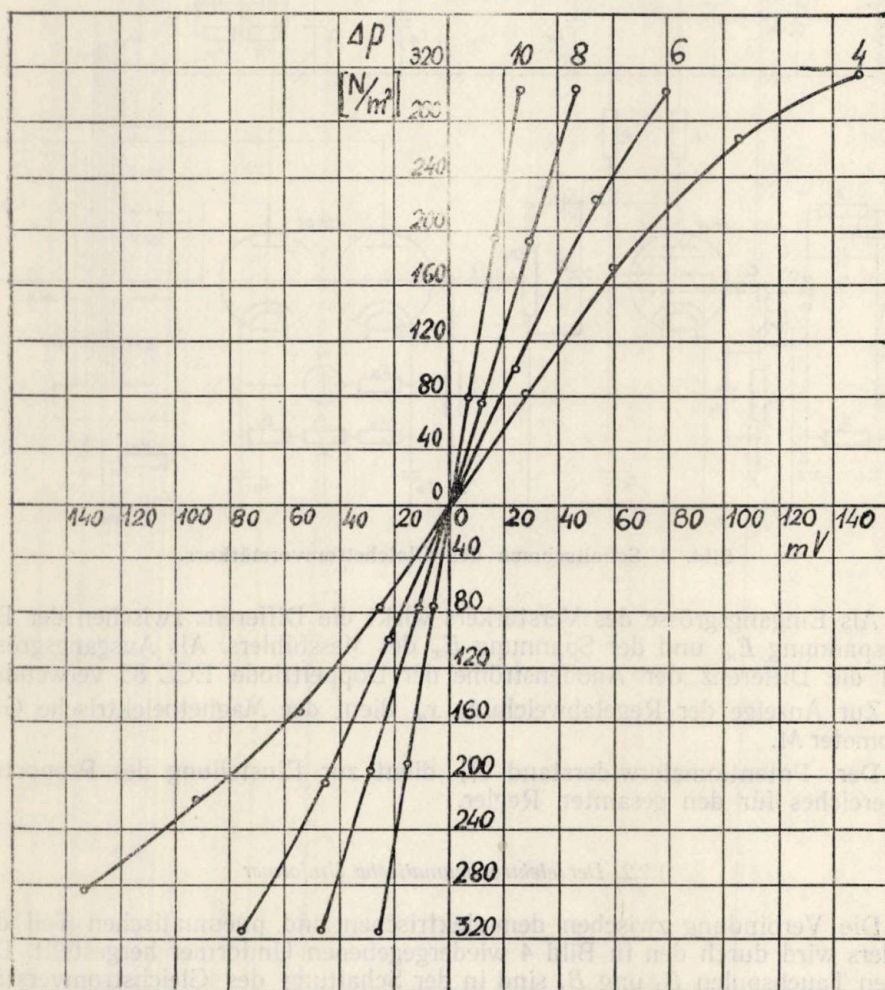


Bild. 5. Kennlinien der Kette: Gleichstromverstärker-elektropneumatischer Umformer, bei verschiedenen Empfindlichkeiten des Verstärkers.

Anodenströme in einen proportionalen Drehmoment. Der pneumatische Teil des Gerätes besteht aus zwei Paaren „Strahldüse-Fangdüse“ (SF) und den beiden Rückführkammern R_{n2} und R_{n2} . Der Speisedruck P_s des Umformers beträgt 3000 N/m^2 .

Die Ausgangsgrösse wird als Druckdifferenz $P_1 - P_2$ weitergegeben.

In Bild 5 sind Kennlinien des Systems, bestehend aus Gleichstromverstärker und Umformer, bei verschiedenen Verstärkungen, wiedergegeben.

1.2.3. Der pneumatische Niederdruckrechenverstärker

Ausgehend von den durch V. Ferner [2] beschriebenen Niederdruckelementen, wurde der in Bild 6 wiedergegebene Membranblock gebaut. Die beiden Ausgangsdrücke P_1 und P_2 des Umformers beaufschlagen die Kammern 2 und 3 die den Vergleich des Rechenverstärkers darstellen. Die Kammern 1 und 4, zusammen mit dem pneumatischen RC-Glied, ergeben die zur Erzeugung des PI -Verhaltens nötige nachgiebige Rückführung.

Als Arbeitsbereich des Stelldruckes P wird die Spanne $500 - 2500 \text{ N/m}^2$, bei einem Speisedruck von 3000 N/m^2 , verwendet.

Die Schaltung des Rechenverstärkers gestaltet sich besonders einfach da dieser keinen veränderlichen P -Bereich benötigt und das System „Düse-

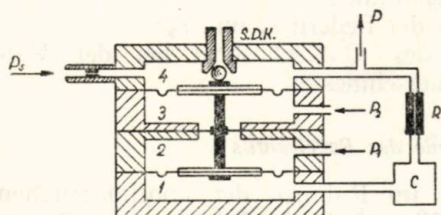


Bild. 6. Pneumatischer Rechenverstärker mit proportional — integralem Verhalten.

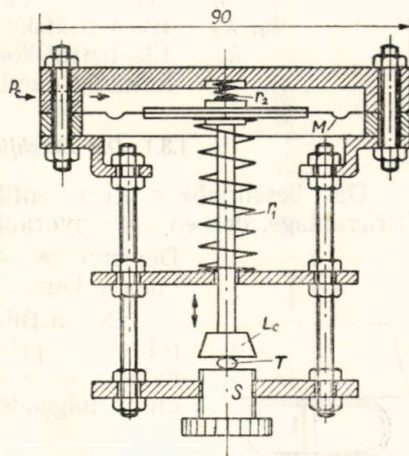


Bild. 7. Pneumatisch betätigtes Quetschventil für kleine Durchflüsse.

Kugel“ unmittelbar in die negative Rückführkammer verlegt wurde. Dadurch besitzt der Membranblock eine einzige Durchführungsmembrane was seine Betriebssicherheit und auch die Beweglichkeit des Membranpaketes erhöht.

Die bleibende Regelabweichung des Rechenverstärkers beträgt weniger als 1% vom Arbeitsbereich des Stelldruckes.

1.3. Das Stellglied

Zum Steuern des Titriermittelzuflusses verwendet der Regler das in Bild 7 wiedergegebene, pneumatisch betätigte, Quetschventil. Die Lösung des Titriermittels fließt durch ein Gummiröhrchen T das mehr oder weniger abgequetscht wird, je nach dem Wert des auf die Membrane M einwirkenden Stelldruckes.

Zum Unterschied von den grosstechnisch verwendeten pneumatischen Quetschventilen [3], zeichnet das in Bild 7 dargestellte, sich durch wesentlich einfachere Konstruktion, durch Verwendung von zwei Spiralfedern (r_1 , r_2) sowie durch das Vorhandensein der Mikrometerschraube S aus, die als Unterlage des Quetschrohres dient und zur Justierung des Regelventiles verwendet wird.

Die Bewegung des Quetschmessers L_c unter dem Einfluss von Stelldruckänderungen, ist durch die Gleichung gekennzeichnet:

$$\Delta l = \frac{\eta \cdot S}{k_1 + k_2 + k_3} \cdot \Delta P \quad (2)$$

in welcher:

- Δl – Weg des Quetschmessers L_c ;
- ΔP – Veränderung des Stelldruckes;
- S – Fläche der Membrane M ;
- η – Wirkungsgrad der Membrane;
- k_1, k_2 – Elastizitätskonstanten der Federn r_1 und r_2 ;
- k_3 – Elastizitätskonstante des Quetschrohres bei der Verformung durch das Quetschmesser.

1.3.1. Die Durchflussskennlinie des Regelventils

Das beschriebene Regelventil bildet, im Rahmen der kontinuierlichen Titrieranlage, den einzigen hydraulischen Widerstand des Titriermittelzuflusses. Demzufolge ist es wünschenswert dem Regelventil eine lineare Durchflussskennlinie zu geben.

Der in Bild 8 wiedergegebene Querschnitt des Quetschrohres entspricht einer Durchflussfläche, die unter der Annahme eines konstanten Umfanges des Quetschrohres, durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$A = \frac{\pi \cdot h}{2} \left(d - \frac{h}{2} \right) \quad (3)$$

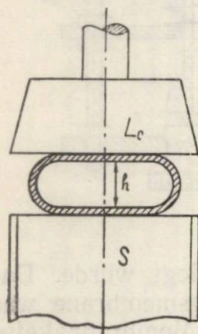


Bild. 8. Zur Ableitung der Durchflussfläche des Quetschventils.

- A – Durchflussfläche;
- d – Durchmesser des nicht verformten Quetschrohres;
- h – Öffnungshöhe des Quetschrohres.

Wird h/d als Öffnungsverhältnis bezeichnet und mit c notiert, so kann die Gleichung (3) in folgende Form gebracht werden:

$$A = c \frac{\pi \cdot d^2}{4} (2 - c). \quad (3a)$$

Gemäss der Definition des k_v -Wertes eines Regelventiles, ist dieser durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$k_v = 5,03 \cdot 10^4 \cdot \alpha \cdot A \quad (4)$$

in welchem k_v in m^3/h und A in m^2 ausgedrückt werden und α die Durchflusszahl darstellt.

Um eine lineare Durchflusskennlinie zu erhalten ist es nötig dass sich der Querschnitt A möglichst proportional mit dem Stelldruck ändert. In dieser Hinsicht ist die in Bild 9 wiedergegebene Darstellung der Gleichung (3a) aufschlussreich. Da sich gemäss Gleichung (2) die Öffnungshöhe h , beziehungsweise das Öffnungsverhältnis c , proportional mit dem Stelldruck verändert, ist es angezeigt mit je kleineren Werten des Öffnungsverhältnisses zu arbeiten, um im unteren d. h. linearen Teil der in Bild 9 dargestellten Kurve zu bleiben. Als Höchstwert des Öffnungsverhältnisses kann 0,3 empfohlen werden.

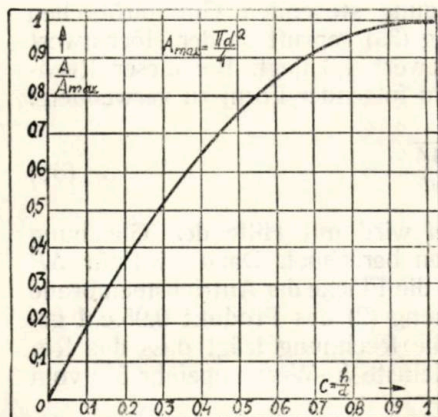


Bild. 9. Abhängigkeit der Durchflussfläche A von der Öffnungshöhe h des Quetschrohres.

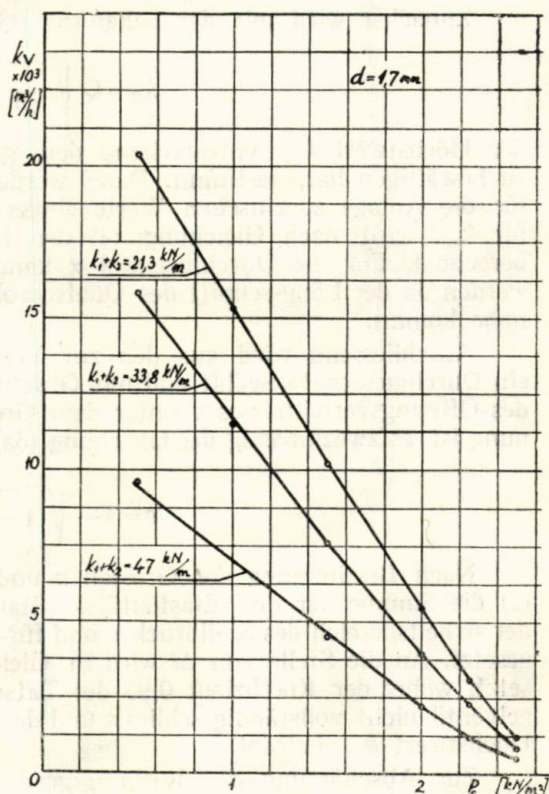


Bild. 10. Durchflusskennlinien des Quetschventils.

Demgemäss muss schon beim unteren Grenzwert des Stelldruckes (500 N/m^2) das Quetschrohr eine gewisse Verformung besitzen und durch entsprechende Wahl der Elastizitätskonstanten k_1 und k_2 dafür gesorgt werden dass der Gesamtweg Δl des Quetschmessers mit der verbliebenen Öffnungshöhe h im Einklang ist.

Die in Bild 10 wiedergegebenen Durchflusskennlinien beweisen dass unter den angeführten Bedingungen das beschriebene Regelventil tatsächlich eine gute Linearität aufweist. Als weiterer Vorteil kann das vollkommene Fehlen einer Hysterese erwähnt werden, was im Einklang mit der Gleichung (2) ist, in die keine Reibungskräfte eingehen.

1.3.2. Hinweise zur Berechnung des Regelventils

Die Wahl der konstruktiven Parameter des beschriebenen Regelventils, damit es in einem gewissen Durchflussbereich arbeitet und lineares Verhalten aufweist, kann auf die folgende Weise geschehen.

Zunächst wird mit der bekannten Gleichung:

$$k_v = Q \sqrt{\frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{\rho}{1000}} \quad (5)$$

der Höchstwert k_{vs} , entsprechend dem grössten Durchfluss den das Ventil zu bewältigen hat, bestimmt. Dabei werden für Δp (atm) und ρ (Kg/m^3) die für die Anlage spezifischen Werte eingesetzt. Mit dem so erhaltenen Wert für k_{vs} , wird nach Gleichung (4) der benötigte Durchflussquerschnitt A berechnet. Für die Durchflusszahl α kann ein Wert von 0,95 angenommen werden da der Längsschnitt des Quetschrohres dem Profil eines Venturirohres nahe kommt.

Anschliessend wird aus den zur Verfügung stehenden Gummiröhrchen ein Durchmesser d gewählt und mit Gleichung (3a) geprüft ob der Höchstwert des Öffnungsverhältnisses c unter dem Grenzwert 0,3 liegt. Bei dieser Rechnung ist es zweckmässig die Gleichung (3a) in folgender Form zu verwenden:

$$c = 1 - \sqrt{1 - \frac{4A}{\pi d^2}}. \quad (3b)$$

Nach Bestimmung der Grössen c und d wird mit Hilfe der Gleichung (2) die Summe der drei Elastizitätskonstanten berechnet. Dazu wird für ΔP der Arbeitsbereich des Stelldruckes und für S die Fläche der Antriebsmembrane gesetzt. An die Stelle von Δl wird in Gleichung (2) das Produkt $0,95 \cdot c \cdot d$ gesetzt, wobei der Koeffizient 0,95 der Tatsache Rechnung trägt dass das Regelventil nicht vollständig schliesst und der kleinste k_v -Wert ungefähr 5% vom Höchstwert k_{vs} beträgt.

Zur Abschätzung des Wirkungsgrades η der Antriebsmembrane, kann folgende Gleichung verwendet werden:

$$\eta = 0,255 (1 + D_2/D_1)^2 \quad (6)$$

wobei D_1 und D_2 die Durchmesser der Membrane bzw. des Membrantellers darstellen. Das Verhältnis D_2/D_1 ist zwischen 0,7 und 0,8 zu wählen.

Von dem so erhaltenen Wert der Summe $k_1 + k_2 + k_3$ ist es empfehlenswert ungefähr 10–15% der Konstante k_3 zuzuschreiben und den Rest zwischen k_1 und k_2 derart aufzuteilen dass die Bedingung $k_2 \leq 0,5 \cdot k_1$ erfüllt ist.

Auf die beschriebene Weise wurde für die Titrieranlage ein Regelventil berechnet das bei einem Druckabfall von ungefähr 5000 N/m² einen Durchfluss von 0,5 cm³/s zulässt.

1.4. Die Registriereinrichtung für den Durchfluss des Titriermittels

Die Messfehler der kontinuierlichen Titrieranlage hängen in erster Linie von der Genauigkeit ab mit welcher der Titriermittelzufluss bestimmt wird.

Gute Ergebnisse, unter apparativ einfachen Verhältnissen, konnten die Autoren der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines elektrothermischen Durchflussmessers [4],[5], im Rahmen der in Bild 11 wiedergegebenen Anlage erhalten.

Der Zusammenhang zwischen dem Durchfluss des aus der Mariotteflasche ausströmenden Titriermittels und dem Durchfluss der eingesaugten Luft, ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$q_m = \frac{\rho_N \cdot T_N}{P_N \cdot T} (P_0 - P_s - \rho g H) \cdot q_v \quad (7)$$

in welcher:

q_m – Massendurchfluss der trockenen Luft;

q_v – Volumendurchfluss des Titriermittels;

P_0 – Luftdruck (Barometerstand);

P_s – Sattedampfdruck der im Mariottegefäß befindlichen Flüssigkeit;

ρ – Dichte der Flüssigkeit;

g – Erdbeschleunigung;

H – Eintauchtiefe des Sprudelrohres;

T – Betriebstemperatur (°K);

ρ_N – Normaldichte der Luft;

$$T_N = 273 \text{ °K}; \quad P_N = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

Die Ausgangsspannung des elektrothermischen Durchflussmessers (ETD) entspricht dem Massendurchfluss der Luft so dass es angezeigt ist die gemäß

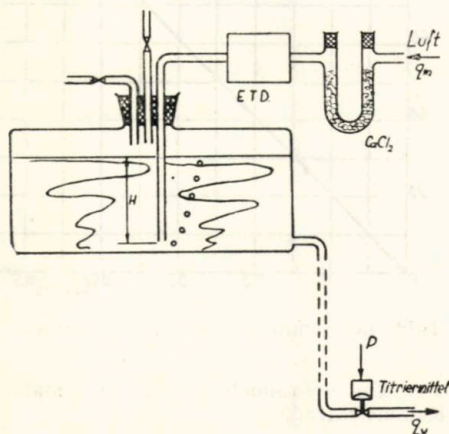


Bild. 11. Vorrichtung zum Messen des Titriermitteldurchflusses.

Gleichung (7) bestehende Proportionalität zwischen q_m und q_v möglichst konstant zu halten. Aus diesem Grund ist es nützlich das Mariottegefäß zu thermostatisieren und möglichst flach auszubilden ($H_{max} \leq 15$ cm). Für genaue Messungen ist noch eine Druckkorrektur der Anzeige mittels Gleichung (7) vorzunehmen, da Änderungen des Barometerstandes um 10 Torr, die Durchflussanzeige um ungefähr 1,5% verschiebt.

Der experimentell bestimmte Zusammenhang zwischen Ausgangsspannung des elektrothermischen Durchflussmessers und Titriermittelabfluss ist in Bild 12 wiedergegeben. Zur Spannungsmessung wurde ein elektronischer Kompensationsschreiber EZ-2 (Laboralni pistroje) verwendet.

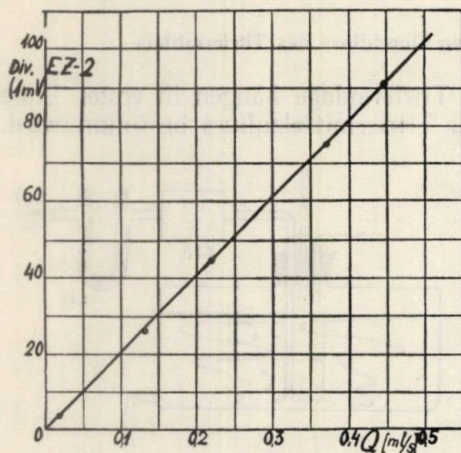


Bild. 12. Kennlinie des Durchflussmessers.

2. ERPROBUNG DER TITRIERANLAGE

Die Betriebstüchtigkeit der beschriebenen Titrieranlage wurde an Hand einer kontinuierlichen Bestimmung von Eisensulfat mit Kaliumbichromat, geprüft. Diese Reaktion ist auch zum Erproben anderer Titrieranlagen verwendet worden [6]. Das Titriermittel hatte einen Gehalt von 0,01 M $K_2Cr_2O_7$ und 0,2 M Schwefelsäure. Die Probelösung enthielt neben zweiwertigem Eisen auch geringe Mengen (0,03 M) an dreiwertigem Eisen und ebenfalls Schwefelsäure (0,2 M).

Der verwendete Messfühler bestand aus einer Platinelektrode und einer gesättigten Kalomelektrode.

Die statische Kennlinie der Kette, bestehend aus Stellglied, Titrierbecher und Messfühler ist in Bild 13, für verschiedene Konzentrationen der Probe, wiedergegeben. Der Zufluss der Probe betrug 0,244 cm³/s.

Gemäss den in der Fachliteratur enthaltenen Empfehlungen [7], wurde der Arbeitspunkt des Regelkreises etwas ausserhalb des Äquivalenzpunktes gelegt und zwar in den Bereich entsprechend einem kleinen Überschuss an Eisensulfat (II), da auf Grund der Reversibilität des Systems Fe^{3+}/Fe^{2+} , die Indikatorelektrode unter diesen Verhältnissen ein besseres dynamisches Verhalten aufweist.

Zur Einschätzung der erzielten Messgenauigkeit sind in Tafel I die Werte einer Messreihe zusammengefasst, bei der die Probelösung mit einem Durchfluss von 0,240 cm³/s zugeführt wurde.

Wie zu ersehen ist betragen die Messfehler weniger als 20% der tatsächlichen Konzentration. Diese wurde durch sorgfältig, von Hand ausgeführte diskrete potentiometrische Titrationen, bestimmt.

Über das dynamische Verhalten der Titrieranlage gibt der in Bild 14 wiedergegebene Registrierstreifen des zur Durchflussmessung verwendeten Kompensationsschreibers, Aufschluss. Nach einer sprunghaften Konzentrationsänderung, unmittelbar beim Einfluss der Probe in den Titrierbecher, wird die neue Konzentration in etwa zwei Minuten angezeigt.

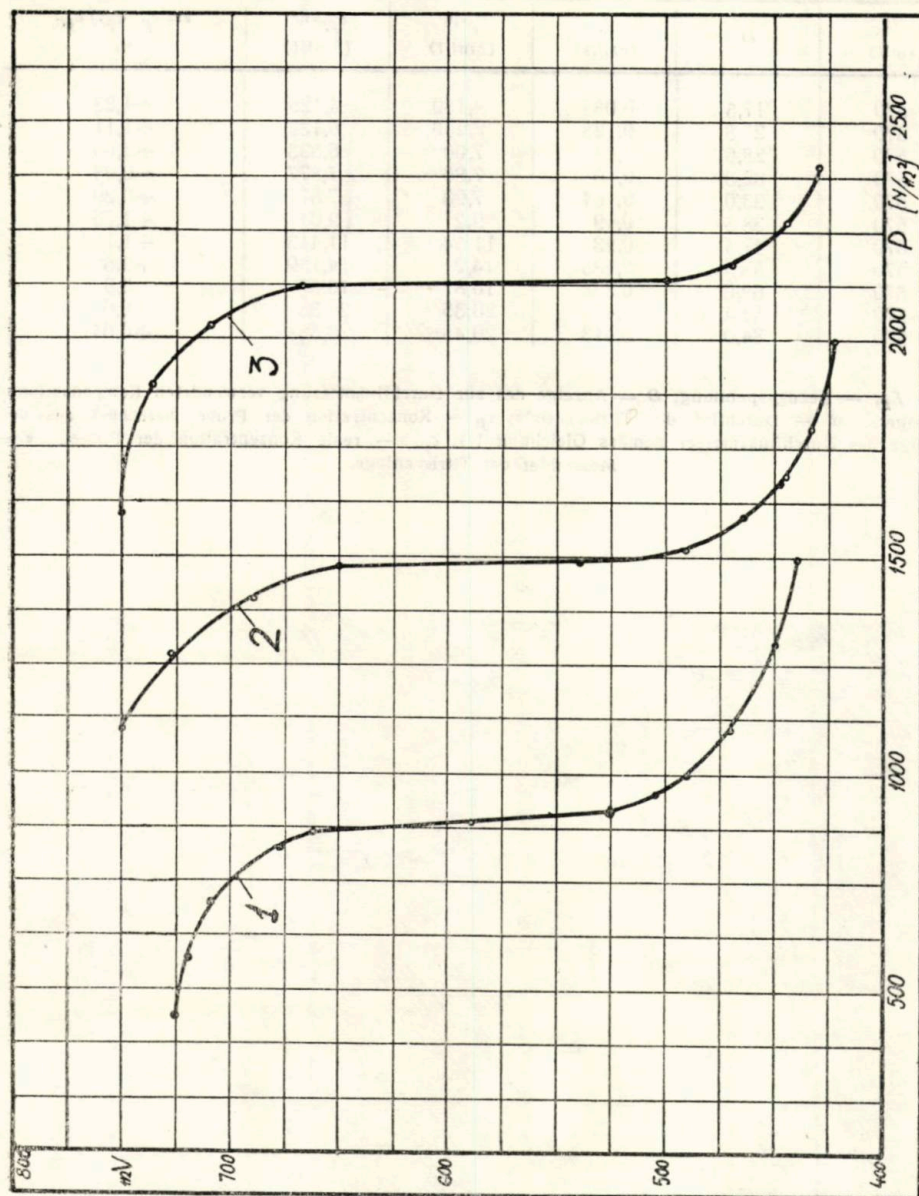


Bild. 13. Kennlinien der Kette: Stellglied — Titrierbecher — Messfühler, bei verschiedenen Konzentrationen der Probe:

1 — $c_{\text{FeSO}_4} = 15.54 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$; 2 — $c_{\text{FeSO}_4} = 9.26 \text{ Mol/l}$; 3 — $c_{\text{FeSO}_4} = 4.69 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$.

Tafel 1.

E_w (mV)	D	q_t (cm ³ /s)	$c_p \cdot 10^3$ (Mol/l)	$c_{pr} \cdot 10^3$ (Mol/l)	$\epsilon = (c_p - c_{pr})/c_{pr}$ %
570	17,5	0,085	4,180	4,129	+1,23
570	25,8	0,128	6,200	6,132	+1,11
570	28,6	0,14	7,00	6,893	+1,55
570	32,3	0,16	7,80	7,877	-0,98
570	33,0	0,164	7,90	7,877	+0,29
570	38,5	0,19	9,2	9,041	+1,76
570	47,5	0,233	11,54	11,413	+1,1
570	58,5	0,283	14,2	14,129	+0,5
570	69,0	0,338	16,87	16,87	0,0
570	83,4	0,41	20,36	20,36	0,0
570	84,0	0,413	20,48	20,36	+0,64

E_w — Bezugsspannung; D — Anzeige des zur Durchflußmessung verwendeten Kompensationschreibers; q_t — Durchfluß des Titriermittels; c_p — Konzentration der Probe, berechnet aus der Anzeige des Durchflussmesser gemäß Gleichung (1); c_{pr} — reale Konzentration der Probe; ϵ — Messfehler der Titrieranlage.

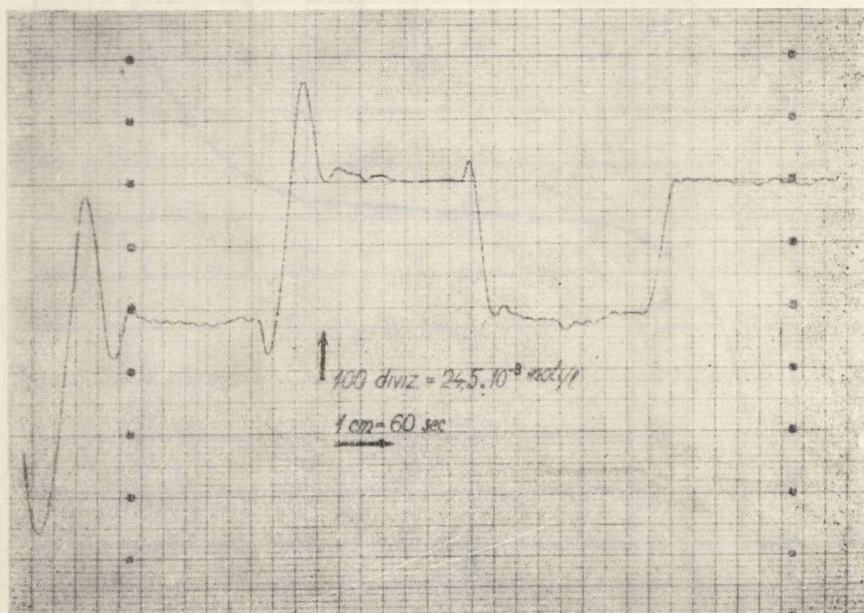


Bild. 14. Aufzeichnungen des Titriermitteldurchflusses, bei sprunghaften Konzentrationsänderungen der Probelösung.

LITERATURVERZEICHNIS

1. M. A. Vechsler, S. S. Denisov, *Avtomatisatsia himitscheskih analizov rastvorov*, Verlag Himia Moskau 1965
2. V. Ferner, *Anschauliche Regelungstechnik*. VEB Verlag Technik Berlin 1964
3. I. G. Baisch, S.S. Belozerski, *Mehanisatsia i avtomatisatsia proisv.* (1967), Nr. 6, S. 23
4. A. F. Brown, *J. Sci. Instrum.* 24 (1947), 151
5. W. Siebert, *Messen, Steuern, Regeln* 6 (1963), 391
6. M. M. Nicholson, *Anal. Chem.* 33 (1961), 1328
7. T. Takahashi, H. Sakurai, *J. Elektroanal. Chem.* 3 (1962), 381

TITRAREA CONTINUA CU ELEMENTE PNEUMATICE DE JOASĂ PRESIUNE

(REZUMAT)

În lucrare se studiază posibilitatea utilizării unor elemente pneumatice de joasă suprapresiune la realizarea unei instalații de titrare continuă. Bucla de reglare care menține electrodul indicator la potențialul punctului de echivalență, este formată dintr-un milivoltmetru electronic cu rezistență de intrare mare, care joacă și rolul elementului de comparație, un convertor electropneumatic cu caracteristică bipolară, un amplificator operațional pneumatic de joasă suprapresiune și un ventil de reglare pneumatic pentru debite mici, instalat pe conducta titrantului.

Pneumatica de joasă presiune se dovedește a fi utilă întrucât legătura între partea electrică și cea pneumatică a instalației se realizează simplu din punct de vedere aparativ și totodată permite realizarea unui ventil de reglare pentru debite mici cu caracteristici constructive și funcționale avantajoase.

În lucrare se mai descrie un procedeu pentru înregistrarea electrică a debitului de titrant, care constituie semnalul de ieșire al instalației și se expun performanțele instalației pe baza dozării sulfatului de fier cu bicromat de potasiu.

НЕПРЕРЫВНОЕ ТИТРОВАНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ПНЕВМАТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

(РЕЗЮМЕ)

В работе рассматривается возможность применения пневматических элементов низкого давления для установок непрерывного титрования. Регулирующая петля поддерживающая электрод датчика на уровне потенциала точки эквивалентности содержит электронный милливольтметр с большим входным сопротивлением, исполняющим также роль сравнительного элемента, электропневматический конвертер с биполяр-

ной характеристикой, пневматический операциональный усилитель низкого давления пропорционально-интегрального назначения и регулировочный пневматический вентиль для малых расходов установленный на трубопроводе титранта.

Пневматика низкого давления целесообразна, т. к. связь между электрической и пневматической частью осуществляется легко, позволяя реализовать регулировочный вентиль для малых расходов с выгодными конструктивными и функциональными характеристиками.

В работе описывается прием для электрического регистрирования расхода титранта, что представляет собой сигнал на выходе, а также приводятся результаты на основе дозирования сульфата железа бихроматом калия.

BILDUNGSGLEICHGEWICHTE DER VERBINDUNGEN $\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ UND $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$

VON

P. TRIBUNESCU, OTILIA FACSKO, ECATERINA MERCA

An Hand potentiometrischer Titrierungen werden die Bedingungen, gefunden die zur Bildung der Mischverbindungen $\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ und $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ aus $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, Ag^+ und K^+ beziehungsweise Rb^+ -Ionen enthaltenden Lösungen führen. Die Löslichkeit der beiden Mischverbindungen in Wasser ist grösser als die des $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ aber kleiner als die des $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ beziehungsweise $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$; wobei die Mischverbindungen des Kaliums löslicher ist als die des Rubidiums. Die IR-Spektren und die T.G.A. Kurven der beiden Verbindungen weichen nur wenig von jenen der Verbindung $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ entsprechend ab.

Die Möglichkeit der Bildung einiger Mischverbindungen der komplexen Anionen des Typus $[\text{M}^x(\text{CN})_6]^{(6-x)-}$ mit einwertigen oder zweiwertigen und einwertigen Kationen ist bekannt. Eine grosse Zahl solcher Verbindungen wurde in der Literatur beschrieben [1 – 5]. Mischverbindungen bilden sich gewöhnlich, durch Fällung aus Lösungen welche entsprechende Verhältnisse der Konzentrationen der betreffenden Ionen enthalten. In Fortsetzung einiger Untersuchungen über die Bildungsgleichgewichte der Mischverbindungen der Kationen Ag^+ und Tl^+ , haben wir uns in der vorliegenden Arbeit ein Studium betreffend der Gleichgewichte in wässriger und wässrig-acetoner Lösung der Ionen $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ mit $\text{Ag}^+ + \text{K}^+$ und $\text{Ag}^+ + \text{Rb}^+$, die nicht in der Literatur beschrieben sind, vorgenommen.

Das Gleichgewicht der Lösungen wurde durch potentiometrische Titrierungen verfolgt, indem eine Silberelektrode als Indikator benützt wurde. Es wurde eine 0,1 N AgNO_3 Lösung, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ und KNO_3 im ersten System und $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ im zweiten System verwendet. Das Rubidiums Salz wurde durch Neutralisierung der Hexacyanokobaltsäure mit RbOH erhalten, während die Säure aus $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ durch Ionenaustausch mit einem „Stark saueren Merck“ – Austauscher [8], [9] und RbOH aus RbI mit einem stark basischen „Amberlit-I. R. A.-400“ – Austauscher hergestellt wurde. Der Titer der $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ wurde sowol durch Titrierung mit NaOH wie auch durch potentiometrische Titrierung mit 0,1 N AgNO_3 Lösung [10], der der RbOH Lösung durch Titrierung mit HCl bestimmt.

DAS SYSTEM $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Ag}^+ + \text{K}^+$

Die kleinste Löslichkeit unter den möglichen Verbindungen die sich in diesem System bilden könnten besitzt das Silbersalz und die grösste das Kaliumsalz. Die Löslichkeit einer eventuellen Mischverbindung ordnet sich zwischen den beiden Extremen ein. Um das Fällungsgleichgewicht in Richtung der Bildung einer Mischverbindung zu verschieben wirkten wir auf das Lösungsmittel — durch Einführung von Aceton —, sowie auf das Verhältnis der Konzentrationen im Reaktionsmedium ein. In dieser Weise wurde eine Reihe von Lösungen die K^+ und $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen im molaren Verhältnis 3 : 1, aber verschiedene Konzentrationen Wasser — Aceton enthielten, mit Ag^+ titriert.

Die Kurven dieser Titrationen sind in Abbildung 1 wiedergegeben, aus welchen hervorgeht dass in 56% Aceton — Lösung, mit den betreffenden Verhältnissen nur das Silbersalz $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ gebildet wird. Durch Hinzufügen von Aceton zur Lösung, erhielten wir eine Verschiebung des Fällungsgleichgewichtes anfangs in Richtung eines Niederschlags mit veränderlicher Zusammensetzung, wobei der Potentialsprung bei Konzentrationen über 70% Aceton der Bildung der Mischverbindung $\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ entspricht.

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtsverschiebung deutlicher hervorzuheben, sind in Abbildung 2 die Kurven zweier Titrationen wiedergegeben, in wässriger Lösung (a) und in 80%-iger Aceton-Lösung (b), bei denselben Konzentrationen in $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ und K^+ .

In der nächsten Titrierungsserie wurden Lösungen welche die K^+ und $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen im molaren Verhältnis 50 : 1 enthielten verwendet. Der Überschuss an K^+ -Ionen wurde durch Hinzufügen von KNO_3 1 N erhalten. Durch Titrierung der wässrigen Lösung mit der angegebenen Konzentration, wird nur die Bildung von $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ wahrgenommen. Die Bildung der Mischverbindung ist auch hier von der Konzentration des Acetons bedingt.

Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, bildet sich bei 56%-iger Acetonlösung noch eine Mischung, jedoch bei Lösungen mit über 60% Aceton entsteht schon die Mischverbindung $\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$. Das Bildungsgleichgewicht wurde durch den Überschuss des vorhandenen K^+ verschoben.

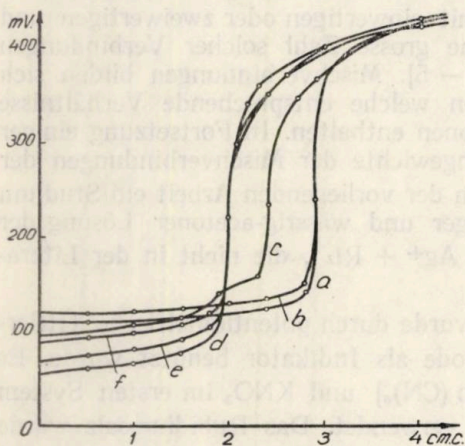


Abb. 1. Potentiometrische Titrierungskurven von je 3 cmc $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 0,1 N mit AgNO_3 0,1 N in folgenden Verhältnissen Wasser + Aceton :

- a — (12+19) cmc=56% Aceton; b — (10,5+20,8) cmc=60% Aceton; c — (9+22,7) cmc=65% Aceton; d — (7,5+24,6) cmc=70% Aceton; e — (6+26,5) cmc=75% Aceton; f — (4,5+28,4) cmc=80% Aceton.

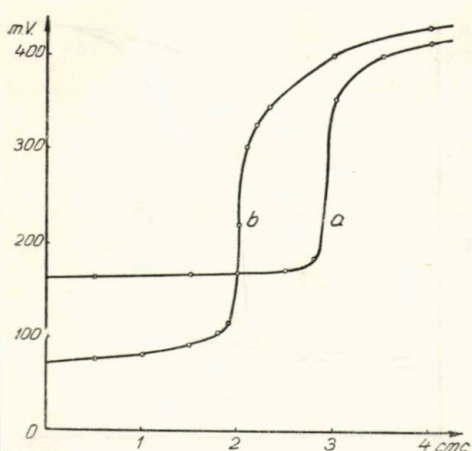


Abb. 2. Potentiometrische Titrierungskurven von je 3 cmc $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 0,1 N mit AgNO_3 0,1 N in:

a — Wasser; b — 80% Aceton.

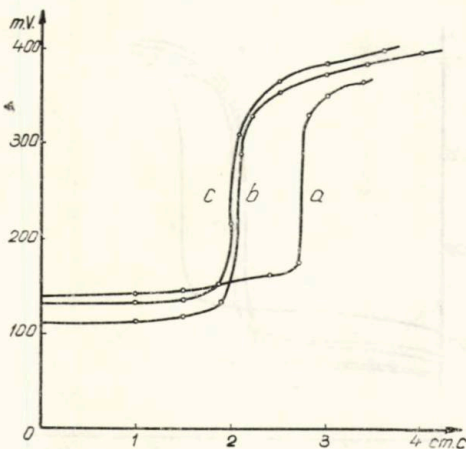


Abb. 3. Potentiometrische Titrierungskurven von je 3 cmc $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 0,1 N + 5 cmc KNO_3 1 N mit AgNO_3 0,1 N in:

a — 56%; b — 60%; c — 65% Aceton.

DAS SYSTEM $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{Ag}^+ + \text{Rb}^+$

Die Erwägungen betreffs der Löslichkeiten der Verbindungen die sich im vorigen System bilden konnten, sind auch im vorliegenden Falle gültig. Um die Bildungsbedingungen der Mischverbindung zu finden, wirkten wir auf das Fällungsgleichgewicht durch Veränderung der Konzentrationsverhältnisse der Mischung des Lösungsmittels Wasser-Aceton ein. In Abbildung 4 sind die Kurven der potentiometrischen Titrationen einiger Lösungen, mit veränderlichen Aceton-Konzentrationen, in welchen die Rb^+ und $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen im molaren Verhältnis 3 : 1 vorhanden sind, wiedergegeben.

In dieser Weise nimmt man wahr das bei den Proben mit 56%-iger Acetonlösung, ein Niederschlag mit unbestimmter Zusammensetzung erhalten wird, da sich der Potentialsprung bei 3 cmc AgNO_3 0,1 N befinden müsste, wenn sich nur $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ bilden würde.

Aus Lösungen die zwischen 60% und 80% Aceton enthalten, fällt nur die Mischverbindung $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ aus, woraus hervorgeht dass die Löslichkeit dieser, kleiner ist als die der analogen Verbindung mit Kalium. Dieses Verhalten wurde ausserdem auch bei einer Reihe mixten Hexacyanoferraten (III) und Hexacyanoferraten (II) mit alkalinen Kationen bemerkt [7].

Die Kurven Abb. 5 heben ebenfalls die Bildung der Mischverbindung $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ hervor. Beide Titrierungen wurden in einer Lösung mit 75% Aceton durchgeführt. Die Kurve (a) wiedergibt die Titrierung von 3 cmc $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 0,1 N und Kurve (b) die von 3 cmc $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 0,1 N mit AgNO_3 0,1 N, unter denselben Bedingungen.

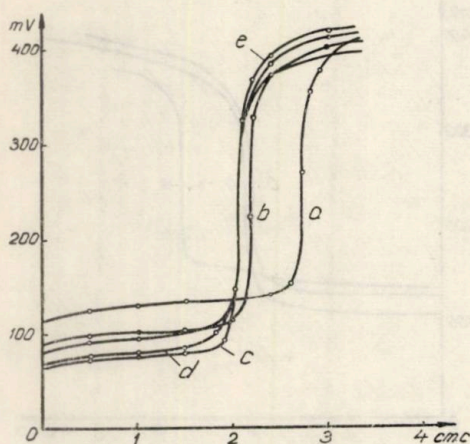


Abb. 4. Potentiometrische Titrierungskurven von 3 cmc $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 0,1 N mit AgNO_3 0,1 N in: a — 56%; b — 60%; c — 65%; d — 70%; e — 75% Aceton.

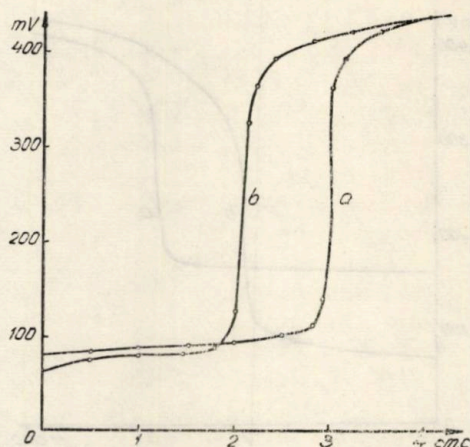


Abb. 5. Potentiometrische Titrierungskurven von 3 cmc $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 0,1 N: Kurve (a) beziehungsweise 3 cmc $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ 0,1 N Kurve (b) mit AgNO_3 0,1 N in 75% Aceton.

Um die Zusammensetzung der erhaltenen weissen Niederschläge zu bestätigen, wurden diese gewaschen, bei 120°C getrocknet, mit konzentrierter H_2SO_4 und Erwärmen zersetzt und in den erhaltenen Lösungen wurden die Ag^+ und Co^{+2} -Ionen bestimmt. Das Ag^+ -Kation wurde potentiometrisch mit KCl 0,1 N und das Co^{+2} -Kation, nach der Entfernung des Silbers, komplexometrisch mit Komplexon III in Gegenwart von Murexid [12] bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Verbindung	Ag		Co	
	erhalten	berechnet	erhalten	berechnet
$\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$	46,05	45,92	12,32	12,54
$\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$	42,10	41,80	11,08	11,41

Weiterhin wurde die IR-Spektren und die thermische Stabilität der beiden Mischverbindungen untersucht.

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrophotometer Modell UR-10 Zeiss-Jena im Bereich $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ erforscht. Die Proben wurden in Form einer Suspension in Nujol untersucht.

Aus der Untersuchung der IR-Spektren erfolgt, dass auch die IR-Spektren der beiden Mischverbindungen: $\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ und $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, vergleichsweise mit den IR-Spektren der Verbindungen: $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ in Abb. 6 angegeben, nur in den Bereichen $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{CoC} und δ_{CoCN}) und $2000 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{CN}) charakteristische Banden aufweisen.

Stellt man einen Vergleich zwischen den Frequenzen der Schwingungen betreffend der 4 Verbindungen (Tabelle 2) an, so stellt man fest dass wenn auch die Absorptionsbanden der Mischverbindungen nur in den Bereich des komplexen Anions $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ vorzufinden sind, manche Banden merkliche Änderungen der Lage und Intensität beim Übergang von einer Verbindung zur anderen aufweisen. In dieser Weise, weist $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ im Bereiche der Grundschiwingung der CN — Bindung ν_{CN} eine einzige Bande auf, während $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ drei und $\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ zwei derartige Banden aufzuweisen haben. Die Gesamtzahl der aktiven Schwingungen in diesem Bereich ist auch nicht dieselbe, die Mischverbindung mit Rb weist drei, während $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ nur eine Bande auf.

Dieses Verhalten beweist dass die Gittersymmetrie in der unmittelbaren Nähe des komplexen Anions höher ist bei der einfachen Silberverbindung als

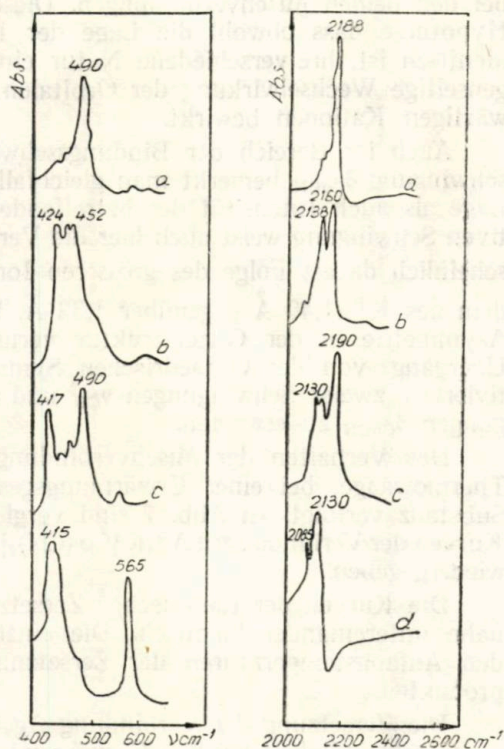


Abb. 6. IR-Spektren im Bereich 400—600 cm^{-1} und 2000—2200 cm^{-1} :

a — $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$; b — $\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$; c — $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$; d — $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Tabelle 2

Verbindung	$\nu_{\text{CN}} \text{ cm}^{-1}$				
$\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	—	2 130 ss	2 145 ss	2 188 si	
$\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$	2 078 ss	2 130 si	2 143 si	2 190 si	
$\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$	2 076 ss	—	2 138 si	2 160 si	
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	2 085 si	—	2 130 si	—	
$\nu_{\text{CoC}} + \delta_{\text{CoCN}} \text{ cm}^{-1}$					
$\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	585 ss	—	435 m	453 m	490 i
$\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$	560 ss	417 m	435 s	454 s	490 i
$\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$	565 ss	424 m	442 m	452 m	—
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	565 i	415 i	—	450 s	—

bei den beiden Mischverbindungen. Diese Asymmetrie erscheint auch in der Hypothese dass obwohl die Lage der Kationen in den Mischverbindungen identisch ist, ihre verschiedene Natur eine polarisierende Wirkung und eine gegenseitige Wechselwirkung der Orbitalen des komplexen Anions mit den auswärtigen Kationen bewirkt.

Auch im Bereich der Bindungsschwingung ν_{CoC} und der Deformationsschwingung δ_{CoCN} bemerkt man gleichfalls Veränderungen sowohl in Zahl, Lage als auch Intensität der betreffenden Banden. Die grösste Zahl der aktiven Schwingung weist auch hier die Verbindung $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ auf, wahrscheinlich da als Folge des grösseren Ionenradius des Rb^+ im Vergleich mit dem des K^+ ($1,49 \text{ \AA}$ gegenüber $1,33 \text{ \AA}$, hingegen $r_{\text{Ag}^+} = 1,26 \text{ \AA}$) eine grössere Asymmetrie in der Gitterstruktur verursacht wird. Zum Beispiel ist beim Übergang von der Oktaedrischen Symmetrie zur C_{3i} -Symmetrie die Aktivierung zweier Schwingungen ν_{CN} und ν_{CoC} gleichfalls mit 3 oder 4 Schwingungen δ_{CoCN} zu erwarten.

Das Verhalten der Mischverbindungen bei Erwärmen wurde mit einer Thermowaage, bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von $5^\circ/\text{min.}$ und $0,1 \text{ g}$ Substanz verfolgt. In Abb. 7 sind vergleichsweise die thermogravimetrischen Kurven der Verbindungen $\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ und $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ wiedergegeben.

Die Kurven der thermischen Zersetzung der drei Verbindungen sind beinahe untereinander identisch. Die einzigen Unterschiede bestehen zwischen den Anfangstemperaturen der Zersetzung und den erhaltenen Zersetzungsprodukten.

Die Zersetzung der Verbindung $\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ beginnt somit mit grosser Geschwindigkeit bei 250°C , während die der $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ bei 280°C aber mit viel kleinerer Geschwindigkeit beginnt, so dass die T. G. A. - Kurve nur bei 360°C eine grosse Neigung aufweist.

Als Folge dieses Verhaltens, ist das Ende der Zersetzung bei 320°C für die erste und bei 400°C für die zweite Verbindung auffindbar. Die T. G. A. - Kurven beweisen dass sich beide Mischverbindungen bei niedrigeren Temperaturen als die der $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ zersetzen, da die Zersetzung des $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ mit grosser Geschwindigkeit zwischen 300°C und 355°C abläuft.

Was die Verschiedenheit der Endprodukte anbelangt erfolgen sie

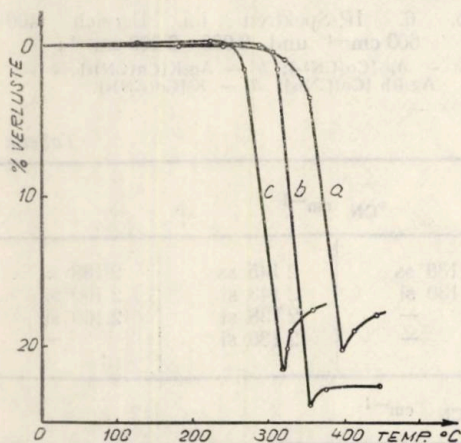
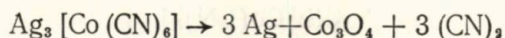


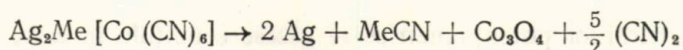
Abb. 7. T.G.A.-Kurven der Verbindungen:

a — $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$; b — $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$; c — $\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

aus den Gesamtreaktionen der Zersetzungen :



während :



aus denen hervorgeht, dass das alkaline Metal in Form von Cyanid in den Zersetzungsprodukten auffindbar ist.

SCHLUSSVOLGERUNGEN

Aus den Kurven der potentiometrischen Titrationsen folgt, dass obgleich die Mischverbindungen löslicher sind als $\text{Ag}_3 [\text{Co} (\text{CN})_6]$ durch Änderung der Konzentrationen der Reaktanten und Verwendung eines Lösungsmittels, wie Aceton mit Wasser, die Möglichkeit besteht das Fällungsgleichgewicht in Richtung der Bildung der Mischverbindungen $\text{Ag}_2\text{K} [\text{Co} (\text{CN})_6]$, beziehungsweise $\text{Ag}_2\text{Rb} [\text{Co} (\text{CN})_6]$ zu verschieben. Die physikalisch - chemischen Eigenschaften der beiden Mischverbindungen sind denen der $\text{Ag}_3 [\text{Co} (\text{CN})_6]$ Verbindung ähnlich.

LITERATURVERZEICHNIS

1. P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale. Tom. XVIII, Paris, 1959.
2. I. V. Tananaev, Darciaschwili Journ. Neorg. Him. 4, 1028, (1959).
3. G. B. Sseifer und G. W. Tuschina, Journ. Neorg. Him. 8, 2541, (1963).
4. I. V. Tananaev, Darciaschwili, Journ. Neorg. Him. 4, 1036, (1959).
5. I. V. Tananaev, Darciaschwili, Journ. Neorg. Him. 5, 80, (1960).
6. C. Drăgulescu, P. Tribunescu, Studii și Cercet. St. Chim. Acad. R. P. R. Baza Timiș., 6 VI, 1, 2 (1959).
7. I. V. Tananaev, Journ. anal. Him., 3, 1, 31 (1948).
8. H. S. Nagarajiah, J. sci. ind. Res. New Delhi, Sect B, 20, 357, (1961); C. 13484 (1963).
9. O. K. Dobroljubovski, Chem. u. chem. Technol., 3, 798, (1960); C. 5 — 0665 (1965).
10. Fr. Hein, H. Lilie, Z. anorg. allg. Chem., 270 — 45 (1950).
11. R. Pribil, Complexonii în Chimia analitică, Ed. Tehnică, București 1961.
12. P. Tribunescu, E. Dronca, Studii și Cercet. de Chimie, Acad. R. P. R., 13, 5, (1965).
13. D. F. Evans, D. Jones, G. Wilkinson, J. Cm. Soc. London (1964), 3164 — 67.
14. C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric analysis*, Amsterdam, 1953.
15. P. Tribunescu, Gh. Pârlea, Bul. St. și Tehn. al I. P. T., 9, 23, (1964).

ECHILIBRE DE FORMARE A COMBINAȚIILOR $\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ȘI $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$

(REZUMAT)

Pe baza titrărilor potențimetrice se găsesc condițiile în care, din soluții ce conțin ionii $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, Ag^+ și K^+ respectiv Rb^+ , se formează combinațiile mixte $\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ și $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$. Cele două combinații mixte sînt mai solubile în apă decît $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ dar mult mai insolubile decît $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ respectiv $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$; combinația mixtă a rubidiului fiind mai puțin solubilă decît a potasiului. Spectrele IR și curbele A. T. G. ale celor după combinații se prezintă puțin diferit de cele corespunzătoare combinației $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

РАВНОВЕСИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ

$\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ и $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$

(РЕЗЮМЕ)

На основании потенциометрического титрования определяются условия в которых, из растворов содержащих ионы $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, Ag^+ и K^+ соответственно Rb^+ , образуются комплексные соединения $\text{Ag}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ и $\text{Ag}_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6]$. Оба комплексных соединения растворяются в воде лучше чем $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ но на много хуже чем $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ соответственно $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$; комплексное соединение рубидия менее растворимо чем калия. И. К. спектры и термогравиметрические кривые обоих соединений слегка отличаются от спектров соответствующих соединению $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

CONSIDERAȚII ASUPRA CINETICII DEHIDROGENĂRII CATALITICE ETEROGENE ÎN FLUX CONTINUU, LA PRESIUNI VARIABILE *

DE

I. HORESCU ȘI V. MEDELEANU

În lucrare sînt prezentate cinci variante de ecuații cinetice ale proceselor de dehidrogenare a ciclurilor hexanice și alcoolilor în care autorii au folosit, ca variabilă, presiunea totală în sistem. Unele din aceste ecuații au fost verificate și experimental, în cazul proceselor de dehidrogenare a ciclohexanului, metilciclohexanului pe catalizatori de platină și a alcoolilor propilic și izopropilic pe catalizatori de cupru. Autorii prezintă o metodă originală de prelucrare a datelor experimentale, pentru studiul cineticii reacțiilor catalitice, în flux continuu la presiuni variabile.

Cinetica proceselor catalitice eterogene în flux continuu se exprimă ca funcție de proprietățile catalizatorului (diametrul particulelor, porozitatea acestora, suprafața activă, lungimea stratului etc.), ca funcție de cantitatea de reactanți ce se găsesc adsorbiți pe suprafața catalizatorului și ca funcție de presiunea parțială a componentilor ce reacționează direct din fază de vapori. Cantitățile de reactanți adsorbiți depind de presiunile parțiale ale acestora. Datorită faptului că presiunile parțiale sînt funcții de presiunea totală, cinetica proceselor catalitice, care se desfășoară prin chemosorbția reactanților sau prin atac direct din faza gazoasă are ca variabilă principală presiunea în sistem.

Ținînd cont de legea acțiunii suprafețelor active [1] și de posibilitatea ca unii componentii să reacționeze direct din faza gazoasă, cinetica reacțiilor catalitice eterogene se exprimă prin relația:

$$V = k \theta_1^{\nu_1} \theta_n^{\gamma_n} \dots \theta_n^{\gamma_n} P_1^{\nu_1} P_2^{\gamma_2} \dots \theta_0^{2-\Sigma \nu_i} \quad (1)$$

unde s-a notat cu:

θ_i — suprafața acoperită cu substanța i ,

P_i — presiunea parțială a componentului i , care reacționează direct din faza gazoasă,

ν_i și γ_i — coeficienții corespunzători substanțelor care reacționează.

*) Lucrare realizată la Centrul de chimie Timișoara.

S

Termenul $\theta_0^{8-\Sigma v_i}$ reprezintă creșterea numărului de locuri ocupate prin adsorbție activă pe suprafața catalizatorului.

Ecuția cineticii reacțiilor de dehidrogenare a alcoolilor și a hidrocarburilor în flux continuu, ținând cont că aceste procese sînt monomoleculare, e poate exprima prin relația lui A. A. Baladin [2]:

$$\frac{dm}{dl} = kS\sigma \frac{\frac{a_1 (A_1 - m)}{\sum (A_r + v_r m)} P}{1 + P \sum \frac{a_r (A_r + v_r m)}{\sum (A_r + v_r m)}} \quad (2)$$

unde s-a notat cu:

- m — viteza reacției,
- A_r — viteza de introducere a reactantului r ,
- a_r — coeficientul absolut de adsorbție,
- k — constanta de viteză,
- P — presiune totală în sistem,
- S — suprafața activă a catalizatorului,
- l — lungimea stratului catalitic,
- σ — secțiunea stratului catalitic.

În cazul dehidrogenării alcoolilor și a hidrocarburilor vom putea avea cinci tipuri de ecuații în funcție de stadiile care determină viteza reacției catalitice și de felul adsorbției reactanților și a produșilor de reacție pe suprafața catalizatorului.

Considerînd că stadiul care determină viteza reacției este procesul chimic pe suprafața activă, avem următoarele cazuri:

I. Dacă se admite că procesul nu este frînat de produșii de reacție și că reactanții inițiali se adsorb slab, se poate neglija suma $P \sum \frac{a_r (A_r + v_r m)}{\sum (A_r + v_r m)}$ și ecuația (2) devine:

$$\frac{dm}{dl} = kS\sigma \frac{a_1 (A_1 - m)}{\sum (A_r + v_r m)} P. \quad (3)$$

În cazul dehidrogenării unui ciclu hexanic $v_1 = -1$, $v_2 = 1$ și $v_3 = 3$, atunci $\sum (A_r + v_r m) = A_1 - m + m + 3m = A_1 + 3m$

Înlocuind în ecuația (3) valoarea găsită vom obține:

$$\frac{dm}{dl} = kS\sigma a_1 \frac{A_1 - m}{A_1 + 3m}$$

Prin integrare și determinarea constantei de integrare pentru condițiile limită $l = 0$, $m = 0$ se obține ecuația:

$$4A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 - m} - 3m = kS\sigma a_1 P. \quad (4)$$

Această ecuație este verificată dacă în sistemul de coordonate $4A_1 \ln \frac{A_1}{A_1-m} - 3m$ și P se obține o dreaptă.

II. Dacă reactantul inițial se adsoarbe uniform și produsul de reacție nu frânează reacția, se obține pentru cazul dehidrogenării ciclului hexanic:

$$\frac{dm}{dl} = kS\sigma \frac{a_1 \frac{A_1-m}{A_1+3m} P}{1 + a_1 \frac{A_1-m}{A_1+3m} P}. \quad (5)$$

După integrarea ecuației (5) și determinarea constantei de integrare se obține:

$$4A_1 \ln \frac{A_1}{A_1-m} - 3m + a_1 P m = kS\sigma a_1 l P. \quad (6)$$

Această ecuație nu mai poate fi verificată sub forma unei drepte deoarece conține termenul $a_1 P m$.

III. Dacă adsorbția produsului de reacție este mai mare ca a reactantului, ecuația (2) devine, în cazul dehidrogenării ciclului hexanic:

$$\frac{dm}{dl} = kS\sigma a_1 \frac{a_1 \frac{A_1-m}{A_1+3m} P}{1 + a_1 \frac{A_1-m}{A_1+3m} P + a_2 \frac{m}{A_1+3m}}. \quad (7)$$

După integrare în condiții analoge ca mai sus, se obține:

$$4A_1^2 a_2 \ln \frac{A_1}{A_1-m} - 3m + a_1 P m - a_2 P m = kS\sigma a_1 l P. \quad (8)$$

Această ecuație este mai complexă ca cele precedente, conținând și produsul între două variabile presiunea (P) și viteza de reacție (m).

IV. În cazul că adsorbția reactantului este puternică și produsul de reacție nu frânează reacția, atunci se poate neglija 1 față de $P \sum \frac{a_r (A_r - v_r m)}{\sum (A_r + v_r m)}$ și ecuația (2) pentru cazul dehidrogenării ciclului hexanic devine:

$$\frac{dm}{dl} = kS\sigma \frac{a_1 \frac{A_1-m}{A_1+3m} P}{a_1 \frac{A_1-m}{A_1+3m} P + a_2 \frac{m}{A_1+3m} P + \dots} \quad (9)$$

Ținând cont de condiția impusă că reactantul se adsoarbe puternic și ceilalți produși nu frânează reacția, termenul

$$a_1 \frac{A_1-m}{A_1+3m} P \gg \sum a_2 \frac{m}{A_1+3m} P + \dots$$

și ecuația (2) devine :

$$\frac{dm}{dt} = kS\sigma. \quad (10)$$

care prin integrare în mod analog ca mai sus devine :

$$m = kS\sigma l = \text{const.} \quad (11)$$

adică viteza reacției este constantă și nu depinde de presiune.

V. În cazul că adsorbția reactantului este slabă iar a produșilor de reacție este puternică, ecuația (2) pe baza aceluiași considerente se poate scrie sub forma :

$$\frac{dm}{dt} = kS\sigma \frac{a_1(A_1 - m)}{a_2 m}. \quad (12)$$

Prin integrare și transformări ulterioare se obține :

$$A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 - m} - m = kS\sigma \frac{a_1}{a_2} l. \quad (13)$$

Din ecuația (13) rezultă că și în acest caz viteza nu depinde de presiune, în schimb depinde de debitul cu care se introduc reactanții.

În cazul particular când cinetica procesului catalitic este redată prin ecuația :

$$\frac{1}{m} - \frac{1}{2A_1} = \frac{1}{a_1 k S l P} + \frac{1}{k S l} \quad (14)$$

atunci, în sistemul de coordonate $\frac{1}{m} - \frac{1}{2A_1}$ și $\frac{1}{P}$, se obține o dreaptă, din parametrul căreia se poate calcula coeficientul absolut de adsorbție a_1 . Din valorile lui a_1 și din variația lui cu temperatura se poate calcula echilibrul de adsorbție și valorile funcțiilor termodinamice ΔF^* , ΔH^* și ΔS^* ale procesului de adsorbție.

Din ecuațiile prelucrate mai sus pentru reacțiile de dehidrogenare rezultă că prin studiul proceselor catalitice eterogene de dehidrogenare a alcoolilor și hidrocarburilor în flux continuu, se pot face delimitări calitative și cantitative asupra interacțiunii între reactant și catalizator și se pot obține date asupra mecanismului de reacție.

Pentru studii de acest fel a fost concepută și realizată o instalație originală, care constituie obiectul unui brevet R. S. R. înregistrat cu nr. 042962/130. VII. 1968.

Această instalație permite pe lângă studii de cinetică chimică și studii asupra gradientilor ce intervin în procesele catalitice eterogene.

Studiile efectuate asupra dehidrogenării unor hidrocarburi au confirmat relațiile stabilite (2 - 13), astfel :

— Dehidrogenarea ciclohexanului pe catalizator de platină depus pe cărbune activ, se desfășoară în intervalul de presiune 700 - 70 mm Hg după

ecuația (13), care în domeniul randamentelor mici de transformare se transformă în ecuația de ordinul 0. Conform acestei ecuații viteza de reacție nu depinde de presiune, dar depinde de debitul reactanților.

— Viteza de dehidrogenare a ciclohexanului pe asbest platinat, în intervalul de presiune 700–70 mm Hg, depinde foarte mult de presiune și anume scade odată cu scăderea presiunii. Datorită unor fenomene de otrăvire și a unei curgeri neuniforme prin stratul de catalizator, nu s-a putut determina cu destulă precizie ecuația cinetică.

Am remarcat acest fapt ca să putem scoate în evidență că aceeași reacție catalitică, pe același catalizator, depus pe suportți deodebiți, în primul caz cărbune activ, în al doilea caz asbest, se desfășoară după ecuații cinetice complet diferite, fapt ce nu s-ar fi putut pune în evidență prin procedeele obișnuite de studiu ale cineticii proceselor catalitice eterogene.

— Dehidrogenarea metilciclohexanului pe catalizator de platină depus pe cărbune activ se desfășoară în intervalul de presiune 700 – 200 mm Hg după ecuația (4).

În sistemul de coordonate $4A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 - m} - 3m$ și P datele experimentale pentru temperaturile 250 °C și 262,5 °C se așează în limitele erorilor experimentale destul de corect pe drepte corespunzătoare.

— Dehidrogenarea alcoolului etilic și izopropilic pe catalizator de cupru, este redată de ecuația (14).

$$\frac{1}{m} - \frac{1}{2A_1} = \frac{1}{a_1 k S l P} + \frac{1}{k S l} \quad (14)$$

Aceasta a permis determinarea constantei de viteză k și a echilibrului adsorbției. Rezultatele complete asupra reacțiilor de dehidrogenare susmenționate, sînt redată în lucrarea [3].

METODICA PRELUCRĂRII DATELOR EXPERIMENTALE

Pentru obținerea unor date experimentale, cît mai puțin afectate de erori, reproductibile și comparabile între ele se efectuează determinări de control la presiuni standard înainte și după fiecare determinare efectuată la presiunea P . Pentru a stabili dependența vitezei de reacție de presiune, după ce s-a stabilit activitatea catalitică a catalizatorului, se determină viteza de reacție la presiunea standard, apoi la presiunea P și din nou la presiunea standard. Notînd cu :

V_P — viteza reacției la presiunea P ,

V_{Sl} — viteza reacției la presiunea standard care precede determinarea lui V_P ,

V_{Sf} — viteza reacției la presiunea standard efectuată după determinarea lui V_P ,

aceste viteze se recalculează, pentru comparare, la condițiile normale ($P = 760$ mm Hg și $t = 0^\circ\text{C}$). Fie V_P^0 , V_{Si}^0 și V_{Sf}^0 valorile recalculate. Compararea acestor viteze și stabilirea dependenței vitezei de reacție de presiune se poate face direct numai în cazul cînd toate cele trei determinări au fost efectuate la aceeași temperatură. Dar acest lucru este destul de greu de realizat experimental, datorită modificării atât a regimului de curgere și deci a transferului de căldură, cît și a efectului termic al reacției, în special atunci cînd viteza acesteia variază cu temperatura.

În aceste cazuri este necesar ca să se calculeze toate vitezele de reacție la aceeași temperatură. Acest lucru se realizează prin interpolare în coordonatele ecuației lui Arrhenius ($\log V$ și $1/T$), cu condiția ca să fie cunoscută energia de activare a reacției care să nu varieze cu presiunea.

Cunoscînd valoarea energiei de activare se trasează dreapta corespunzătoare ei Δ (fig.1), cu ajutorul căreia se poate interpola viteza de reacție la alte temperaturi.

Să presupunem că avem V_P^0 la temperatura T_P și dorim să calculăm viteza la temperatura T_1 . Atunci construim punctul M corespunzător lui $\log V_P^0$

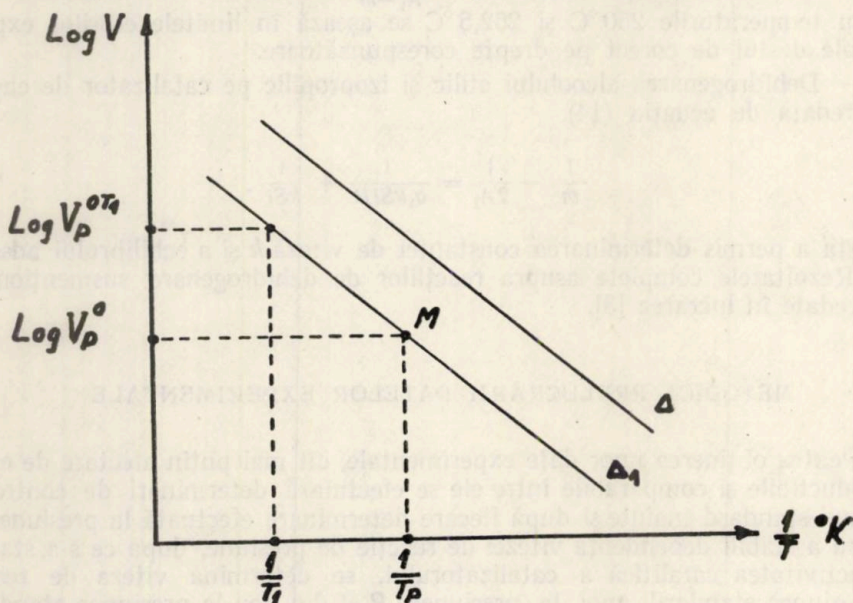


Fig. 1. Diagrama ecuației lui Arrhenius.

și $\frac{1}{T_P}$. Prin punctul M ducem o paralelă la dreapta Δ și cu ajutorul acestei drepte Δ_1 se poate determina viteza la T_1 , $V_P^{0T_1}$. În continuare vom folosi indicii $0T$, ca să indicăm viteza recalculeată atât la condiții standard cît și la aceeași temperatură.

Pentru a se stabili dependența vitezei de reacție de presiune, s-a introdus, ca și criteriu, coeficientul de modificare a vitezei de reacție cu presiunea ψ_P , exprimat prin relația:

$$\psi_P = \frac{V_S^{0T} - V_P^{0T}}{V_S^{0T}} \quad (15)$$

unde:

V_S^{0T} — reprezintă viteza care ar fi avut-o reacția dacă s-ar fi desfășurat la presiunea standard și la temperatura T_P ,

V_P^{0T} — reprezintă viteza reacției la presiunea P și temperatura T_P .

Astfel exprimat coeficientul ψ poate lua valori pozitive între 0 și 1, când viteza reacției scade prin ridicarea presiunii $V_S^{0T} > V_P^{0T}$ și poate lua valori negative și supraunitare când viteza reacției crește prin scăderea presiunii.

În funcție de valorile lui V_S^{0T} și V_P^{0T} în cazul dehidrogenării hidrocarburilor și alcoolilor putem să avem două cazuri și anume:

$V_S^{0T} = V_P^{0T}$ — viteza reacției nu depinde de presiune (dehidrogenarea ciclohexanului pe cărbune activ platinat) [4];

$V_S^{0T} > V_P^{0T}$ — viteza reacției scade cu scăderea presiunii (dehidrogenarea alcoolilor etilic și izopropilic pe catalizator de cupru) [3].

Cazul când $V_S^{0T} < V_P^{0T}$ — viteza reacției ar crește prin scăderea presiunii, nu a fost întâlnit în lucrările noastre privind dehidrogenarea hidrocarburilor și alcoolilor.

Din comportarea vitezelor obținute la cele două determinări standard de control se poate determina variația activității catalizatorului după relația:

$$\theta = \frac{V_{Si}^{0T} - V_{Sf}^{0T}}{V_{Si}^{0T}} \cdot 100$$

unde θ — este variația activității catalizatorului în procente.

Dacă în cursul experiențelor, ca urmare a scăderii activității catalizatorului, viteza de reacție la presiunea P s-a modificat cu valoarea ΔV^* , atunci se pot scrie următoarele egalități:

$$V_P^{0T} = V_{PR}^{0T} - \Delta V^* \quad (16)$$

$$V_{Sf}^{0T} = V_{Si}^{0T} - 2\Delta V^* \quad (17)$$

unde V_{PR}^{0T} — reprezintă viteza reală a reacției la presiunea P și temperatura T , corespunzând cazului când activitatea catalitică a catalizatorului nu se modifică în timp.

În ultima relație apare termenul $2\Delta V^*$, deoarece s-a considerat că la fiecare determinare viteza se modifică cu ΔV^* .

Coeficientul de modificare a vitezei de reacție cu presiunea ψ se poate calcula atât față de V_{Si}^{0T} cât și față de V_{Sf}^{0T} . În cazul când activitatea catalitică

nu este constantă, aceste valori vor diferi și anume ψ_i raportat la V_{Si}^{0T} va fi mai mică decât valoarea reală, iar ψ_f raportat la V_{Sf}^{0T} va fi mai mare. Calculînd media acestora se va obține o valoare mai aproape de cea reală decât oricare dintre ele; notînd cu $\bar{\psi}$ valoarea medie vom avea:

$$\bar{\psi} = \frac{1}{2} \left[\frac{V_{Si}^{0T} - V_P^{0T}}{V_{Si}^{0T}} + \frac{V_{Sf}^{0T} - V_P^{0T}}{V_{Sf}^{0T}} \right] = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{V_P^{0T}}{V_{Si}^{0T}} + 1 - \frac{V_P^{0T}}{V_{Sf}^{0T}} \right] \quad (18)$$

Înlocuind valorile lui V_P^{0T} și V_{Sf}^{0T} din relațiile (16) și (17) în relația (18) vom obține după transformări:

$$\bar{\psi} = 1 - \frac{(V_{PR}^{0T} - \Delta V^*)(V_{Si}^{0T} - \Delta V^*)}{(V_{Si}^{0T} - \Delta V^*)^2 - (\Delta V^*)^2} \quad (19)$$

Deoarece $(V_{Si}^{0T} - \Delta V^*)^2 \gg (\Delta V^*)^2$, se poate neglija valoarea lui $(\Delta V^*)^2$ și expresia devine:

$$\bar{\psi} = 1 - \frac{V_{PR}^{0T} - \Delta V^*}{V_{Si}^{0T} - \Delta V^*} \quad (20)$$

Avînd în vedere că ΔV^* are același semn și la numitor și la numărător și că este cel puțin cu un ordin de mărime mai mic ca V_{PR}^{0T} și V_{Si}^{0T} în anumite cazuri poate fi neglijat, prin aceasta ultima expresie este identică cu relația prin care a fost definit ψ .

Erorile ce se obțin la determinarea lui $\bar{\psi}$ față de ψ sînt neglijabile atunci cînd scăderea activității catalitice nu depășește 5%.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Kiperman, *Introducere în cinetica reacțiilor catalice eterogene*, Ed. Nauka, 1964 (în limba rusă).
2. A. A. Balandin, Zhur. obschei Khim., 31, 745 (1957).
3. I. Horescu, A. A. Balandin, A. P. Rudenko, Rev. Roumaine Chim., 14/5, 619 (1969).
4. I. Horescu, Disertație Universitatea Lomonosov, Moscova, 1965.

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ В НЕПРЕРЫВНОМ ПОТОКЕ, ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

(РЕЗЮМЕ)

Изучение кинетики каталитических процессов, используя в качестве переменных частичные давления, посредством общего давления, представляет ряд преимуществ так как оно позволяет установить кинетичес-

кое уравнение главной реакции, вместе с уравнениями побочных реакций. Тем же путем можно установить постоянные характеризующие адсорбцию, среди которых напомним относительный и абсолютный коэффициенты адсорбции. Последний, позволяет установить как равновесие хемосорбции, так и значения ΔF^* , ΔH^* и ΔS^* процесса адсорбции. Так как кинетическое изучение гетерогенных каталитических процессов производится в системах подобных промышленным, можно получить не только данные для проектирования, но и данные касающиеся градиентов температуры, концентрации и давления вдоль каталитического слоя. Это открывает перспективы оптимизации каталитических процессов.

Работа предлагает пять вариантов кинетических уравнений процессов дегидрогенизации циклогексанов и спиртов. В качестве переменной авторы использовали общее давление в системе. Некоторые из этих уравнений были проверены и на опыте в случае процессов дегидрогенизации циклогексана и метилциклогексана на платиновых катализаторах, пропилового- и изопропилового спиртов на медных катализаторах.

Авторы представляют оригинальный метод переработки опытных данных ввиду изучения кинетики каталитических реакций в непрерывном потоке при переменных давлениях.

CONSIDERATIONS ON KINETICS OF HETEROGENEOUS CATALYTIC DEHYDROGENATION IN CONTINUOUS FLOW, UNDER VARIABLE PRESSURES

(ABSTRACT)

By using as a variable the partial pressures by means of the total pressure, the kinetic study of catalytic processes has significant advantages since it offers the possibility for determining the kinetic equation of the main reaction, besides those of the secondary reactions. Also it allows to determine some characteristic constants of adsorption such as the relative and absolute adsorption coefficient. The latter allows to determine the chemisorption equilibrium, and the surface covered by reactants, as well as values of ΔF^* , ΔH^* and ΔS^* for the adsorption process. Due to the fact that the kinetic studies of heterogeneously catalytic processes are concerned with systems analogous to the industrial ones, it is possible to obtain both projecting data and data on the gradients of temperature, concentration, and pressure along the catalytic path, that will open the perspective for improving some catalytic processes.

Five different readings of the kinetic equations for dehydrogenation processes of cycloalkanes and alcohols are treated in the present work, the total pressure of the system being used as a variable in all cases. Some of these equations have been tested in experiments concerning the dehydrogenation of cyclohexane or methylcyclohexane on platinum catalysts and propanol or isopropanol on copper catalysts. The authors present a new method for systematizing experimental data in order to investigate kinetics of catalytic reactions in continuous flow, under variable pressures.

CONTRIBUȚII LA PROBLEMA RAFINĂRII ȘI EXTRAGERII ELECTROLITICE A STIBIULUI ÎN MEDIU DE HIDROXID ALCALIN

DE

I. PÂRVU

În lucrare se studiază procesele catodice și anodice prin intermediu, curbelor de polarizare, din soluții de antimonit de sodiu și hidroxid de sodiu utilizându-se tehnica vibrării catodului.

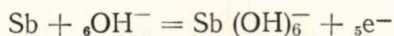
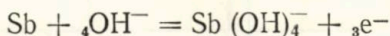
Electrolitul cel mai potrivit este cel de 25% NaOH și 10 g Sb/l când se poate lucra cu o densitate de curent anodică de cca 300 A/mp la temperatura de 60°C, obținându-se un depozit microcristalin, aderent, relativ compact și de culoare cenușiu deschis.

Efectul de rafinare în acest mediu fiind mai slab decât în cazul procedeului acid, sau din sulfuri alcaline, studiate în lucrările anterioare, procedeul poate fi aplicat cu succes la extragerea electrolică a stibiului din minereuri de sulfură, când leșierea cu NaOH poate fi valorificată din plin.

Prezenta lucrare face parte din cadrul problemei de purificare preliminară a stibiului prin electroliză cu catod vibrat și se ocupă cu studiul acestei probleme în mediu de hidroxid alcalin.

Se știe că la electroliza unei soluții de KOH 13 N la temperatura de 25°C, stibiul anodic trece cantitativ în soluție până la o densitate de curent de 7 A/dmp, anodul rămânând curat. La 7,5 A/dmp, el se acoperă cu un strat de oxid alb. Dacă se mărește densitatea de curent la 8 A/dmp, anodul se pasivizează, tensiunea urcă puternic și începe descărcarea oxigenului. Pasivizarea în soluții de KOH se explică prin formarea unei pelicule de oxid de stibiu, Sb_2O_3 , [1].

Determinările randamentului de curent efectuate asupra stibiului de 99,81 % arată că în soluții de KOH, la densități de curent joase, stibiul trece în soluție sub formă trivalentă. Deasemenea din valorile potențialelor normale ale reacțiilor :



care sînt : -0,675 V și respectiv -0,641 V, la 20°C [1], se observă că la polarizarea anodică a stibiului în soluții de KOH, se formează de preferință antimonit. Formarea antimoniului începe numai atunci când anodul este pasivizat, când potențialul a crescut și când a început dezvoltarea oxigenului [1].

Studiul oxidării suprafeței stibiului în soluții de KOH 0,1 N s-a efectuat într-un domeniu larg de potențiale [2]. S-a constatat că la început se formează

o cantitate mică de Sb_2O_3 , apoi apare în cantitate mult mai mare Sb_2O_4 . În unele cazuri se face posibilă apariția unui al treilea component, care ar corespunde probabil unei valențe superioare a stibiului. Dacă se efectuează un ciclu repetat de polarizare anodică și catodică, rezultă o coroziune a suprafeței stibiului cu formarea unei pudre fine de stibiu metalic.

Din minereuri de stibnit (stibină sau antimonit), se obțin soluții prin dizolvare în NaOH, când stibiul trece în soluție [3]. După filtrare, filtratul se supune electrolizei cu electrolizi de fier.

Încercările cu anod solubil [4], au pornit de la un stibiu tehnic de 98,48% cu catozi din oțel inoxidabil. La început s-a urmărit solubilitatea anodică a stibiului în funcție de concentrația NaOH, lucrându-se cu o densitate de curent de 130 A/mp, timp de 5 ore. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu un electrolit cu 15 – 20% NaOH, la temperatura de 70 °C, când s-a constatat un randament de curent anodic mai mare de 100%. Fenomene asemănătoare s-au observat și la catod, unde de asemenea randamentul de curent catodic, a fost mai mare de 100%.

Se cunosc și depuneri concomitente ale stibiului cu unele metale, ca de exemplu Ag–Sb, folodinsu-se electrolit bazic [5], la o densitate de curent cuprinsă între 0,25 – 0,50 A/dmp și la temperatura de 18 – 20 °C. În funcție de compoziția electrolitului se obțin aliaje cu conținut diferit în stibiu.

În prezenta lucrare s-a propus studierea depunerii catodice a stibiului prin metoda intensificată de vibrarea catodului [6], în mediu bazic avînd drept scop în primul rînd, găsirea parametrilor optimi de electroliză. Pentru aceasta s-au pregătit o serie de electroliți prin dizolvarea Sb_2O_3 în soluții de NaOH de diferite concentrații, conform tabelului 1:

Tabelul 1

Conc. în Na OH%	Conc. în Sb g/l		
15	10	20 Nu s-a dizol- vat total	—
25	10	20	30 Nu s-a dizol- vat total
45	10	20	30 Nu s-a dizol- vat total

Variația potențialului catodic și anodic funcție de densitatea de curent pentru electroliții din tabelul 1, s-a determinat la temperaturile de 22° și 60 °C. S-a folosit un milivoltmetru electronic M. V. 11, prin referire la o electrodă de calomel saturat.

Anodul folosit a fost din stibiu tehnic cu $9 \cdot 10^{-3}\%$ arsen, celelalte impurități fiind în limitele de $1-3 \cdot 10^{-3}\%$, cu suprafața activă în soluție de 1 cmp în cazul determinării potențialului anodic și cu suprafața activă de 10 cmp în cazul determinării potențialului catodic. Restul suprafeței anodului a fost acoperit cu un strat protector corespunzător.

Catodul s-a confecționat din oțel inoxidabil cu suprafața de 1 cmp, fața posterioară depunerii fiind acoperită cu un strat protector ca și în cazul anodului.

Vibrarea s-a efectuat cu un vibrator cu magnet permanent fix și bobină mobilă, cu o frecvență de 50 Hz și amplitudinea de 2 mm.

Curentul necesar a fost furnizat de un redresor cu seleniu.

Pentru determinarea potențialelor de electrozi, atât la anod cât și la catod s-au fixat prin spatele suprafețelor active, sifoane capilare.

Distanța dintre electrozi a fost în toate cazurile de 20 mm.

Variația potențialului catodic funcție de densitatea de curent la temperatura de 22°C , este reprezentată grafic în figura 1, pentru electroliții specificați pe figură:

Din compararea acestor curbe se constată că pe măsură ce crește conținutul de stibiu în electrolit, densitatea maximă de curent catodic pînă la care nu apare creșterea bruscă în valoare negativă a potențialului, este tot mai mare. Astfel pentru electrolitul cu 25% NaOH și 10 g Sb/l densitatea maximă de curent este de 200 – 250 A/mp. Pentru soluția cu

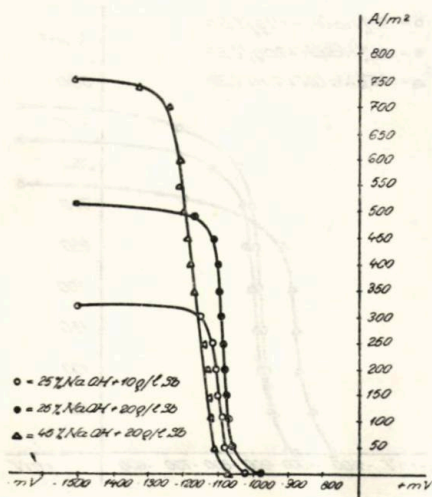


Fig. 1.

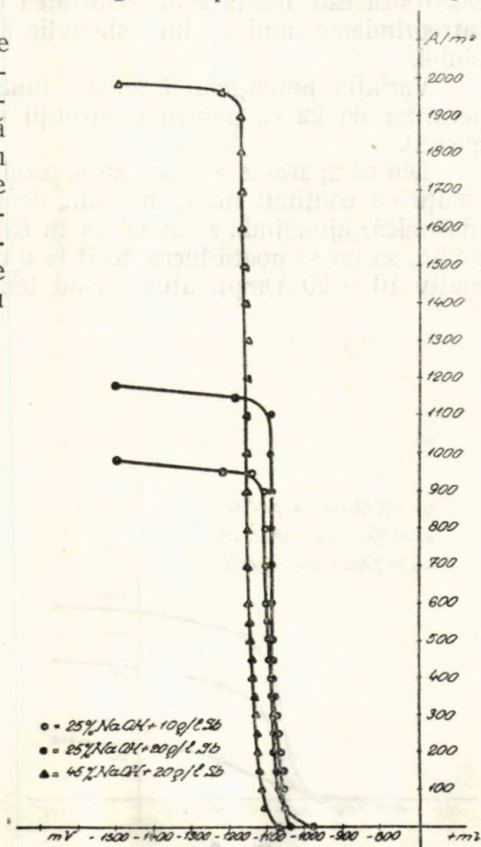


Fig. 2.

25% NaOH și 20 g Sb/l este de 400 A/mp, iar pentru soluția cu 45% NaOH și 20 g Sb/l este de 600 A/mp.

Figura 2 reprezintă variația potențialului catodic funcție de densitatea de curent, pentru aceiași electroliți, la temperatura de 60°C:

Și din aceste diagrame reiese că pe măsură ce crește conținutul de stibiu în electrolit, crește și densitatea de curent catodic, ajungând astfel la valorile de: cca 800 A/mp pentru soluția cu 25% NaOH și 10 g Sb/l; cca 1000 A/mp pentru soluția cu 25% NaOH și 20 g Sb/l și cca 1800 A/mp pentru soluția cea mai concentrată în NaOH.

Comparând curbele din figura 2 cu cele din figura 1, apare evidentă concluzia, că lucrând la temperatura de 60°C în condițiile vibrării catodului, densitățile de curent catodic care pot fi folosite sînt de 3 – 3,5 ori mai mari decît în cazul electrolizei la temperatura de 22°C. Deci sub aspectul polarizării catodice, este avantajoasă electroliza la temperatură ridicată.

Ținînd seama de faptul că prin vibrarea catodului, densitatea de curent catodic este foarte mare și de faptul că în consecință intensitatea totală de electroliză este limitată de densitatea de curent anodică, s-a crezut necesară întreprinderea unui studiu sistematic al procesului anodic de dizolvare a stibiului.

Variația potențialului anodic funcție de densitatea de curent la temperatura de 22°C, pentru electroliții din tabelul 1, este reprezentată în figura 3.

Din compararea acestor curbe rezultă că pe măsură ce se supun electrolizei soluții cu conținut mărit în stibiu, densitatea limită de curent anodic este tot mai mică, ajungîndu-se astfel ca în cazul unui electrolit cu 45% NaOH și 20 g Sb/l, să nu se poată lucra decît la o densitate de curent foarte mică (aproximativ 10 – 20 A/mp), atunci cînd temperatura băii este de 22°C.

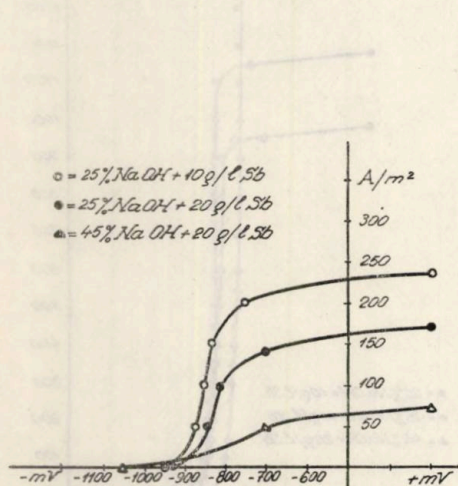


Fig. 3.

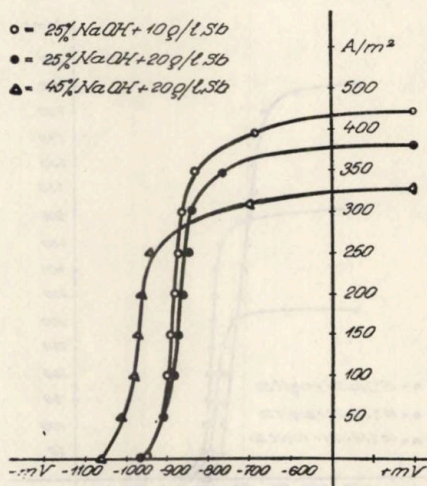


Fig. 4.

Determinându-se potențialul anodic funcție de densitatea de curent pentru aceiași electroliți, dar la temperatura de 60 °C, se constată densități de curent anodice mai mari decât în cazul temperaturii de 22 °C. Dintre acestea cea mai avantajoasă este soluția cu 25% NaOH și 10 g Sb/l care permite o densitate de curent anodic în condițiile vibrării catodului de cca 300 A/mp, așa cum rezultă din figura 4.

Din compararea curbelor de pe figura 4, se observă clar și în acest caz că pe măsură ce crește conținutul în stibiu din electrolit, pasivizarea apare la densități de curent mai mici. Fenomenul se datorește saturării mai rapide a electrolitului cu ioni de stibiu în imediata vecinătate a anodului și în consecință, apariția peliculei de Sb_2O_3 .

Studiul randamentului de curent catodic și al depunerii s-a efectuat prin depunere în timp și cântărirea cantității depuse, din electrolit cu 25% NaOH și 10 g Sb/l, la densitatea de curent anodic de 300 A/mp, conform tabelului 2:

Tabelul 2

Nr. probel	Temperatura °C	Densitate de curent în A/mp	Tensiune aplicată în V	Durata depunerii în ore	Suprafață catod în cm ²
1	60 °C	300	10	2	10
2		300	10	2	10
3		300	10	2	10

Randamentul de curent catodic s-a găsit în toate cazurile mai mare de 100%, determinat probabil de înglobarea la catod și a unei anumite cantități de $\text{Sb}(\text{OH})_3$.

Densitatea de curent anodic la care s-a lucrat, a rămas constantă tot timpul electrolizei.

Stibiul depus a avut o culoare cenușiu deschis, cu aderență și compactitate relativ bune. În figura 5 este arătată microfotografia depunerii în timp după tabelul 2, a uneia din probe, efectuată la un microscop metalografic MIM 7, cu o putere de mărire de 70 ×. Se observă că depunerea prezintă mici goluri și ca atare compactitatea nu este dintre cele mai bune.

Structura depozitului catodic este foarte fină și a fost pusă în evidență de roentgenograma din figura 6, care nu prezintă maximele liniilor de difracție a planurilor reticulare,

Această structură este o consecință a vitezei extrem de reduse de creștere a cristalelor, din cauza unei supratensiuni mărite la electroliza în mediu bazic

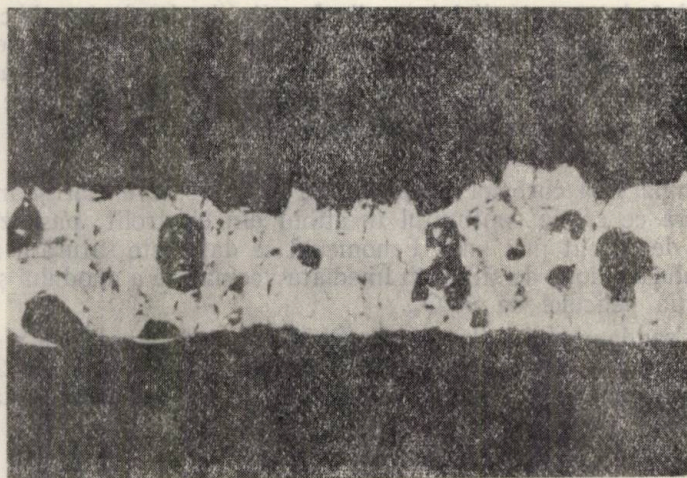


Fig. 5.

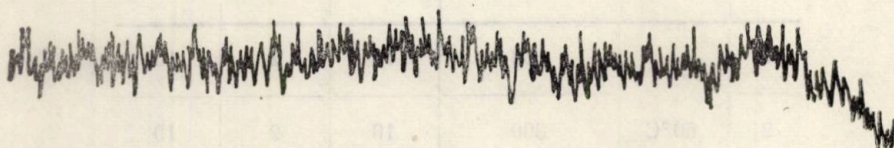


Fig. 6.

Controlul purității stibiului depus în condițiile de mai sus, s-a efectuat prin analiză spectrală, în urma căreia s-a constatat un conținut în ȕarsen de $8 \cdot 10^{-3}\%$. Impuritățile de, Pb, Fe, Cu, Bi, s-au redus cu 15 – 20%.

CONCLUZII

Din cercetările asupra electroliților cu NaOH de concentrațiile și temperaturile arătate mai sus, se desprind următoarele concluzii :

- electrolitul format din 25% NaOH și 10 g Sb/l, permite desfășurarea procesului de electroliză la o densitate de curent anodic de 300 A/mp. Depunerea din acest electrolit, prezintă o microcristalizare uniformă, relativ compactă, cu aderență bună, repartizată uniform pe suprafața catodului și de culoare cenușiu deschis.

- depunerea în timp a stibiului din soluții cu aceeași concentrație în NaOH, dar cu 20 g Sb/l, este mai puțin compactă și aderență în raport cu depunerea din electrolit cu 10 g Sb/l.

- efectul de rafinare este mult mai slab decât în cazul rafinării în mediu acid s-au de sulfuri alcaline. De aceea pentru scopuri de rafinare procesul de

electroliză în mediu alcalin, nu pare să fie avantajos. În condițiile vibrării catodului, procedeul ar putea să fie corespunzător pentru extragerea electrolitică a stibiului, când leșierea minereurilor de Sb_2S_3 cu NaOH, ar putea să fie valorificată din plin.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Grube, F. Schweigardt, Zeitschrift für Electrochemie, 29, 258—263, (1923)*
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Antimon, Teil B 2, 210—189, (1949).
2. A. M. Borșevskii și Scorcelletti, Zascita Metalla, 1 (6), 630 — 5, (1965).
3. John F. Neely, Patent american, 2713555, din 22/5, 1961. Chemisches Zentralblatt Nr. 11, 2853, (1957).
4. V. N. Gaprindașvili, Soobsenia Akademii Nauk Gruzinskoi SSR, T. XX, Nr. 2, 171, (1958).
5. Larisa Domnikov, Metal Finishing, 64 (2), 66 — 8, (1966).
6. Gheorghe Facsko, Rev. Roumaine de Chimie, Tom 11 nr. 2, 191 — 205, (1966).

О ВОПРОСЕ РАФИНИРОВАНИИ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ СУРЬМЫ В СРЕДЕ ГИДРООКИСИ НАТРИЯ

(РЕЗЮМЕ)

В работе исследуются катодные и анодные процессы в растворах содержащих сурьму и NaOH, при помощи кривых поляризации, используя технику вибрирующего катода.

Самым пригодным электролитом является тот, который содержит 25% NaOH и 10 г Sb/л, когда можно работать при плотности анодного тока 300 А/м² и 60 °С, и получить микрокристаллический, относительно плотный и сероватый осадок.

Эффект рафинирования в этой среде будучи слабее чем в кислой среде и в среде Na_2S , процесс можно использовать с успехом для электролитической экстракции сурьмы из сернистых руд при применении NaOH в растворе.

BEITRÄGE ZUR RAFFINATION UND ELECTROLYTISCHEN GEWINNUNG VON ANTIMON IM ALKALIHYDROXIDMEDIUM

(ZUSAMMENFASSUNG)

Es werden die kathodischen und anodischen Prozesse in Natriumantimonit- und Natriumhydroxidlösungen mit Hilfe der Polarisationskurven unter Verwendung einer vibrierenden Kathode untersucht.

Der am meisten geeignete Elektrolyt enthält 25% NaOH und 10 g Sb/L, womit bei einer anodischen Stromdichte von ungefähr 300 A/m² und bei 60 °C, ein mikrokristalliner, fest anhaftender und verhältnismässig kompakter Niederschlag von hellgrauer Farbe erhalten wird.

Da der Raffinationseffekt in diesem Medium schwächer als beim saurer Verfahren oder aus Alkalisulfiden ist, die in früheren Arbeiten untersucht wurden, kann dieses Verfahren erfolgreich bei der elektrolytischen Gewinnung von Antimon aus sulfidischen Erzen angewendet werden, wenn die Auslaugung mit NaOH vollauf genützt werden kann.

CONTRIBUȚII LA PROBLEMA TRANSFERULUI DE MASĂ PE ELECTROZI CILINDRICI ÎN MIȘCARE

DE

I. RĂDOI

Studiul transferului de materie la electrozii rotativi utilizați în prezent este dificil în special din cauza condițiilor hidrodinamice neuniforme pe întreaga suprafață a electrodului.

În lucrare au fost utilizați electrozii rotativi de o asemenea construcție încât condițiile hidrodinamice să fie uniforme.

Cu acești electrozii proporționalitatea curent-limită-concentrație este asigurată la turații în jur de 100 rot/min în loc de 600 — 700 la electrozii rotativi de construcție clasică.

Datele au fost verificate și cronopotențiometric atât pentru electrozii rotativi cât și vibrați.

Mărirea vitezei transferului de masă la electrozii, problemă esențială în electrochimie, principal se poate influența prin cei trei parametri care-l controlează: migrarea, difuzarea și convecția.

Mișcarea relativă electrod-electrolit, influențează transferul de masă prin difuziune și convecție.

Mărirea vitezei de difuziune se realizează în special prin micșorarea grosimii stratului de difuziune. Dar reducerea grosimii stratului de difuziune, la rândul ei se obține practic concomitent cu mărirea convecției, ca urmare în special a mișcării relative electrod-electrolit.

Din acest motiv este greu de delimitat experimental contribuția difuziunii și respectiv a convecției la transferul de masă spre electrozii în mișcare.

O soluție utilizată este aceea de a ne plasa în condiții extreme, făcând fie să domine net difuziunea, fie convecția. Cum practic convecția are un aport mare la transferul de masă, de cele mai multe ori se lucrează în domenii de convecție forțată cum ar fi agitare intensă, vibrarea sau rotirea electrozilor, etc. Concomitent însă cu intensificarea convecției prin metode obișnuite se realizează și o micșorare sensibilă a grosimii stratului de difuziune, ceea ce constituie principalul mijloc de mărire a vitezei de difuziune.

Problema principală care se pune este de a găsi condițiile de mișcare relativă electrod-electrolit cele mai potrivite, astfel ca să se realizeze o viteză de transfer de masă cât mai mare.

Există multe lucrări care se ocupă de transferul de masă la electrozii în mișcare, dar în special de cazul mișcării unei plăci sau disc [1], [2] mișcarea lichidului într-un tub [3], [4], [5] sau cazul electrodului conic [6].

Cazul electrodului cilindric care se mișcă în direcție perpendiculară pe axa sa [7], [8] este cel mai des utilizat în electrochimie, mai ales după studiile referitoare la aplicațiile lui în polarografie, amperometrie, etc. [9], [10], [11] (pentru bibliografie vezi și [12]).

Lucrările care urmăresc să concretizeze o relație între curentul limită și condițiile hidrodinamice se lovesc în general de două neajunsuri:

a) La electrozii rotativi utilizați în prezent nu se realizează condiții hidrodinamice constante pe toată lungimea electrodului.

b) Ca urmare a condițiilor hidrodinamice neuniforme, relațiile deduse nu se aplică într-un domeniu mare de variație a parametrilor mișcării.

Electrozii rotativi folosiți în prezent au în general construcția din fig. 1a. Ca urmare condițiile hidrodinamice sînt foarte diferite de-a lungul electrodului

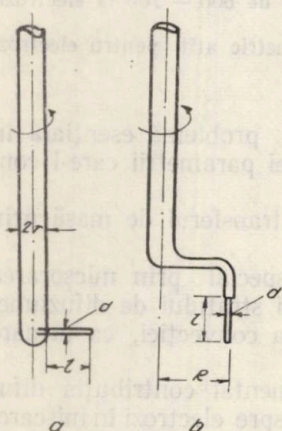


Fig. 1. Electrodul rotativ:
a — clasic cu condiții hidrodinamice variabile de-a lungul suprafeței și b — nou, utilizat în lucrare, cu condiții hidrodinamice uniforme pe toată suprafața.

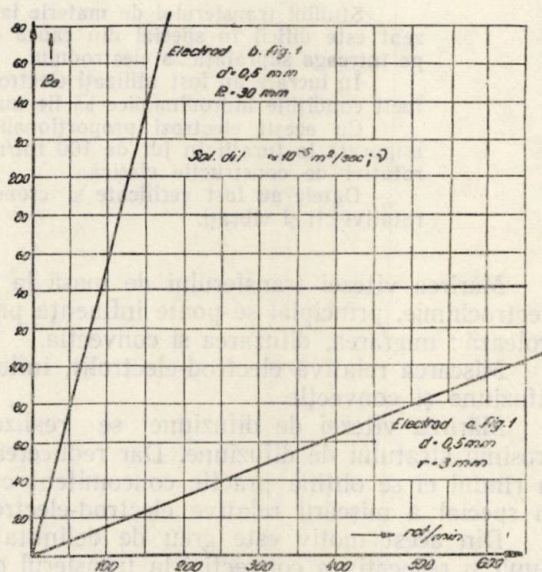


Fig. 2. Valorile calculate pentru cifra Reynolds funcție de turație.

propriu zis. Dacă mecanismul transferului de masă la electrod este influențat de mișcarea electrodului atât prin modificarea stratului de difuziune cât și datorită convecției, este normal ca în deducerea relațiilor curent limită-parametrii de mișcare să fie precizat de la început dacă este vorba de o mișcare laminară sau turbulentă.

În hidrodinamică se precizează că la mișcarea unui cilindru într-un lichid, în direcția perpendiculară pe axa lui, la valori ale cifrei Reynolds 32, apar

turbulențe în spatele cilindrului. Turbulențele devin stabile la valori ale cifrei Reynolds 50 pentru ca la valori peste 60 să apară turbulențe de tip Kármán [13]. Ca urmare, ar trebui ca aspectul dependenței curent limită-cifra Reynolds să se modifice în domeniul $30 < Re < 60$.

Pentru verificare era nevoie în primul rând să avem un electrod cu condiții hidrodinamice uniforme pe toată lungimea lui. În acest scop a fost construit electrodul din fig. 1, b, utilizat în continuare. Cu ajutorul acestui electrod s-a obținut și avantajul de a putea lucra la turații mult mai mici decât cu electrodul clasic fig. 1, a pentru a obține același raport Reynolds, așa cum se vede din fig. 2. (La trasarea graficului, pentru electrodul din fig. 1 a s-a ținut cont de punctul cel mai apropiat de ax.)

Faptul că mecanismul transferului de masă se schimbă la valori $32 < Re < 60$ a fost verificat pentru cazul reducerii catodice a bromului (în sol 0,1 N, BrK) și a oxidării fierului feros (în sol 0,1 N, H_2SO_4). Cîteva rezultate se văd în fig. 3.

Valorile curentului limită au fost înregistrate polarografic folosind electrozi cu constantele: $d = 0,3 \div 0,5$ mm și $R = 15 \div 30$ mm. (fig. 1, b).

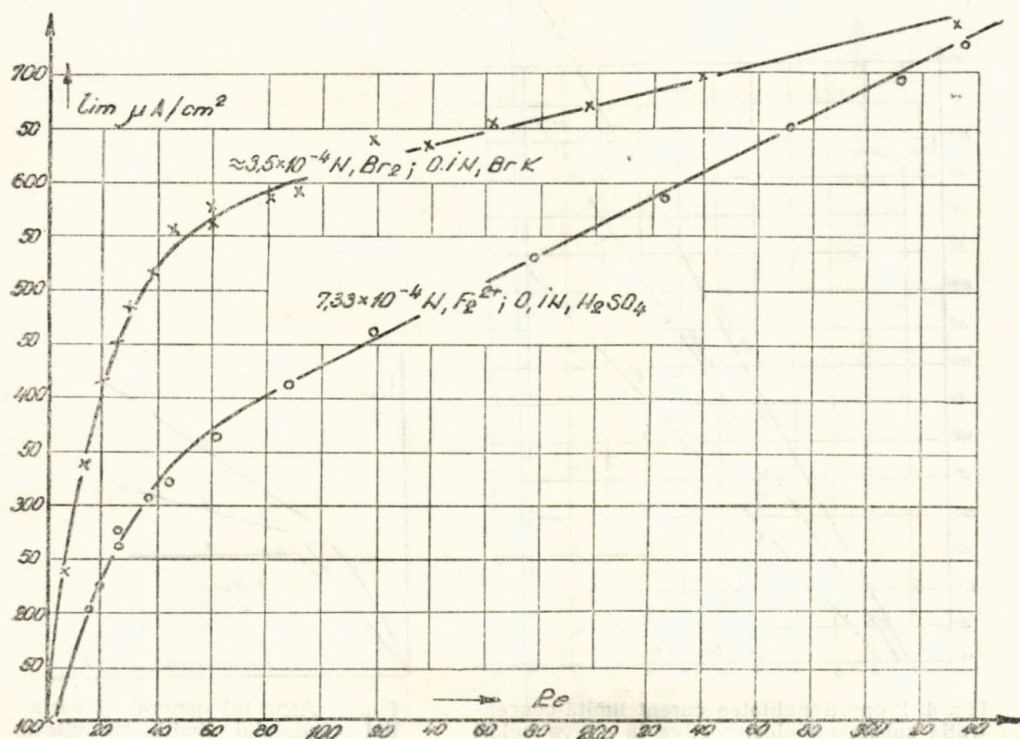


Fig. 3. Variația curentului limită cu cifra Reynolds.

La valorile mai mari ale cifrei Reynolds decît 50 – 60, relația curent-limită-concentrația substanței electro-active devine lineară cum se vede din fig. 4.

În felul acesta devine evidentă recomandarea de-a se lucra în scopuri analitice cu electrozii rotativi actul utilizați (fig. 1, a) la turații de peste 600 rotații pe minut. La asemenea turații se atinge o valoare a cifrei Reynolds de peste 50 – 60 chiar pentru porțiunea cea mai apropiată de ax și pentru electrozii clasici rotativi (fig. 1, a).

Corelarea transferului de masă, numai cu viteza relativă electrod-electrolit, cum se face de multe ori în literatură [7] nu este deci suficientă pentru definirea precisă a dependenței, întrucît la aceeași viteză relativă dar la alt diametru al electrodului, relația între curent limită și parametri de mișcare poate fi complet diferită.

La valori ale cifrei Reynolds $50 \div 60$ relația curent limită Reynolds devine lineară adică de forma :

$$I_{lim} = a + b \text{Re.}$$

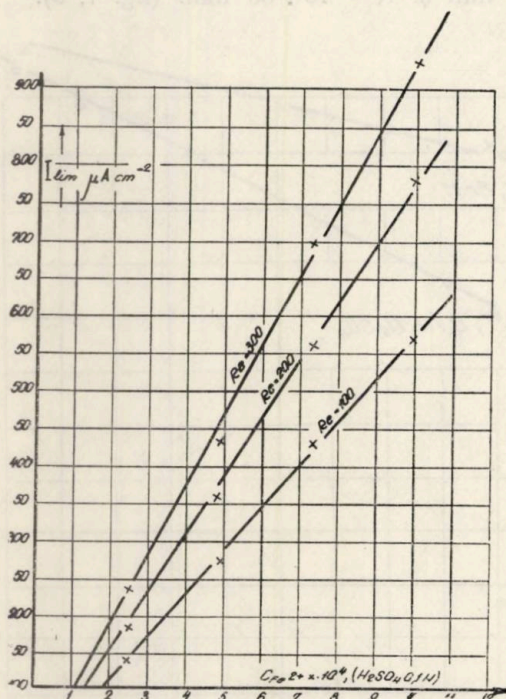


Fig. 4. Proportionalitatea curent limită-concentrația substanței electroactive la cîteva valori ale cifrei Reynolds.

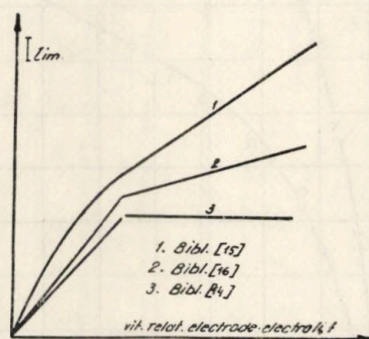


Fig. 5. Aspectul general al variației curentului limită cu viteza relativă electrod-electrolit (după literatură).

După cum se vede însă din fig. 3 și 4 atât coeficientul a cât și b sînt în funcție de concentrația substanței electroactive și de sistemul respectiv. În felul acesta se explică controversele existente în literatură referitoare la două chestiuni.

În primul rînd este controversat dacă la anumiți parametri de mișcare (în literatură se ia viteza relativă electrod-electrolit) se ajunge la un curent limită constant pentru restul condițiilor date (concentrație temperatură, electroliți străini, etc.)

A doua chestiune controversată ar fi faptul dacă curentul limită nu este constant peste anumiți parametri de mișcare, cel puțin este constantă panta drepte la concentrații diferite ale substanței electroactive.

La aceste chestiuni lucrările existente răspund în trei moduri caracteristice așa cum rezultă din fig. 5 [14], [15], [16]. Se admite deci linearizarea relației dar nu întotdeauna și constanța curentului limită.

Așadar, s-ar putea desprinde că la anumiți parametri de mișcare, dependența curent limită-parametrii de mișcare devine lineară. Valorile coeficienților a și b din relația lineară sînt însă caracteristice sistemului în cauză.

De asemeni se poate afirma că momentul linearizării relației nu este funcție de viteza relativă electrod-electrolit așa cum se subliniază în literatura [14], [15], [16] ci cel puțin cifra Reynolds este necesară pentru definirea acestui moment. Această afirmație a fost verificată atât în lucrări anterioare [17], [18] cu electrod vibrat, cât și în lucrarea de față cu electrodul rotativ din fig. 1, b .

Datele existente în literatură pot servi de asemenea la verificarea afirmațiilor de mai sus.

De exemplu valoarea pentru care curba (2) din fig. 5 își schimbă panta, corespunde unei amplitudini de 0,65 mm, la frecvența de 50 Hz și un diametru al electrodului de 0,4 mm. Socotind soluția cu vîscozitate apropiată de vîscozitatea apei se obține pentru cifra Reynolds valoarea 52. Așadar nu viteza relativă electrod-electrolit poate fi socotită un criteriu de linearizare a relației curent limită parametrii de mișcare, ci un parametru mai complex, care conține cel puțin cifra Reynolds.

Din aspectul curbelor din fig. 5 ca și de cele două curbe din fig. 3 obținute cu electrodul rotativ din fig. 1 b se vede că, cu siguranță este vorba doar de linearizarea relației la valori $Re > 50$ nu și de anularea parametrului b . În cazul depășirii valorii de 50 (60) pentru raportul Reynolds, stratul limită hidrodinamic ([12] pag. 87), devine egal cu stratul de difuziune, dar grosimea lui va continua să scadă cu creșterea cifrei Reynolds. De aceea curentul limită poate să crească în continuare. Creșterea este însă lineară.

Definirea cantitativă a relației parametrii de mișcare-curent limită, se poate face mai complet prin analogie cu transferul de căldură printr-o relație de formă: $Sch = (Re, Sc)$ unde Sch este cifra Sherwood, Sc , cifra Schmidt iar Re cifra Reynolds [6].

Datorită faptului că la folosirea electrodului rotativ turbulențele create ar putea persista pînă electrodul revine în aceeași poziție și ca urmare s-ar

adăuga o mărime oarecare curentului limită, datele au fost verificate cronopotențiometric.

Potrivind condițiile de lucru, se poate lucra cu timpi de tranziție mai mici decât timpul necesar pentru o turație completă. Astfel cu un electrod ca cel din fig. 1, *b* se poate lucra convenabil cu o turație la 0,5–2 sec și timpi de tranziție de sub 0,2 sec. Sincronizînd convenabil pornirea electrodului cu închiderea circuitului de electroliză datele nu sînt afectate de turbulențe remanente.

În felul acesta a fost verificat dacă timpul de tranziție devine întotdeauna aparent infinit la valori ale cifrei Reynolds peste 50–60. Același lucru s-a verificat și pentru electrodul vibrat (descriș și utilizat și în alte lucrări [17], [18]).

Cîteva înregistrări oscilografice se văd în fig. 6.

Rezultatele obținute arată neîndoiește că la valori ale cifrei Reynolds *ce* depășesc 50, întotdeauna viteza transferului de masă la electrod este așa de mare încît potențialul rămîne constant un timp practic infinit.

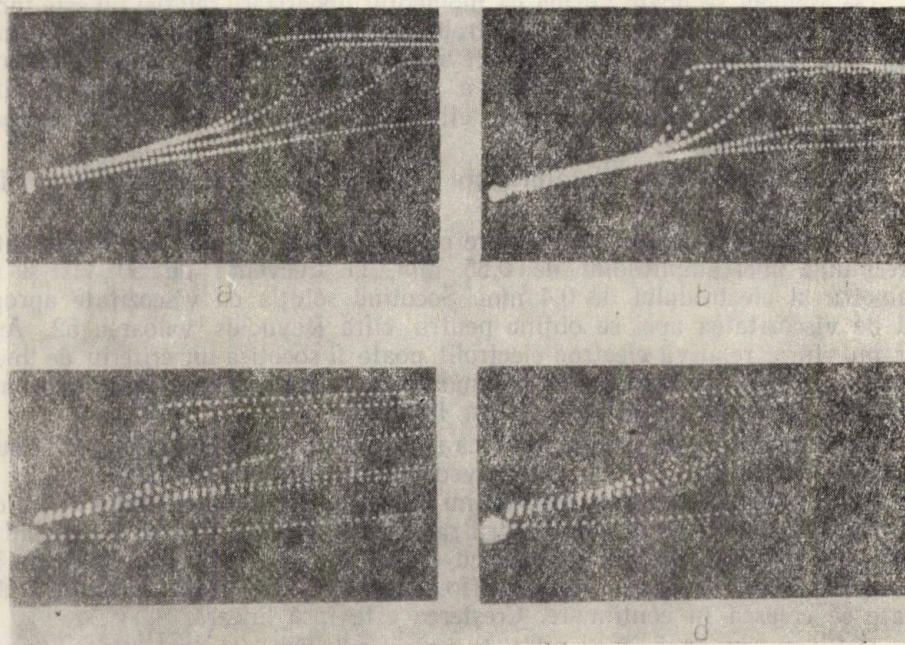


Fig. 6. Variația timpului de tranziție cu cifra Reynolds pentru reacția: $\text{Cu}^{2+} + 30 \rightarrow \text{Cu}$:
1 — Electrod rotativ tip *b* fig. 1; *a* — $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,05 \text{ N}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 \text{ N}$; $45,2 \text{ mA/cm}^2$ $\text{Re} = 0$; 25; 42 și 50;
b — $\text{Re} = 0$; 25; 42; 50 și 82; $47,8 \text{ mA/cm}^2$ (restul cond. ca la *a*). 2 — Electrod vibrat [17], [18] $C_{\text{Cu}^{2+}} =$
 $= 0,1 \text{ N}$; $1 \text{ N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; $\varnothing_{\text{electrod}} = 0,056 \text{ cm}$; *c*: dens. catodică: $98,4 \text{ mA/cm}^2$ 50 Hz, amplitudine: 0;
 0,30 mm; 0,45 mm; 0,60 mm și 0,75. ($\text{Re} = 0$; 33,5; 50,4; 67; 83,8 și linia de nul); *d*: 20 Hz, amplitudine:
 0; 0,60 mm; 0,75 mm; 0,84 mm și 1 mm ($\text{Re} = 0$; 13,5 m; 33,5; 37,5; 44,8 și linia de nul) Restul condi-
 ților identice cu *c*.

În concluzie, socotim că pentru definirea transferului de masă la electrozi cilindrici în mișcare, este nevoie ca relația să conțină cel puțin cifra Reynolds.

Controversele existente în literatură referitor la linearizarea relației curent limită-viteză relativă de mișcare, ca și la constanța curentului limită peste anumite viteze relative, se pot explica prin aceea că nu se ține cont în relație și de cifra Reynolds ci numai de viteza relativă electrod-electrolit [14], [15], [16].

În asemenea relații trebuie ținut cont de faptul că linearizarea relației curent limită - parametrii de mișcare pe de o parte nu presupune anularea pantei (b din relația de mai sus) iar pe de altă parte această pantă nu are motive să fie egală pentru diverse procese de electrod (fig. 3).

Folosind un electrod rotativ de o construcție nouă (fig. 1, b) concluziile de mai sus pot fi ușor evidențiate.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Eucken, Z. Elektrochem. 38. 341 (1932).
2. J. C. Bazan, A. J. Ariva, Elektrochim. Acta 10. 1025 (1965).
3. J. C. Bazan, A. J. Ariva, Elektrochim. Acta 9. 667 (1964).
4. T. K. Ross, A. A. Wragg, Elektrochim. Acta 10. 1093 (1965).
5. W. J. Blaedel, C. L. Olson, Anal. Chem. 35. 2100 (1963).
6. J. Jordan, Journ. Am. Chem. Soc. 80. 3846 (1958).
7. R. E. Sioda, Elektrochim. Acta 13. 375 (1968).
8. Rao, K. Budhakara, Raju, G. J. V. Jagannadha, Rao, C. Venkata, Indian J. Technol 6 (2) 46 (1968) p. Chem. Abstr. 69. 7848 r. (1968).
9. H. A. Laitinen, I. M. Kolthoff, J. Phys. Chem. 45. 1079 (1941).
10. H. A. Laitinen, I. M. Kolthoff, J. Phys. Chem. 45. 1061 (1941).
11. J. T. Srook, Microchem. J. 2. 229 (1958).
12. N. Ibl, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering Edit. P. Delahay și C. W. Tobias vol. 2 p. 49 — 143. Interscience Publishers 1962.
13. Bruno Eck, Technische Stromungslehre, 5 Aufl, Springer Verlag Berlin, 1957 S. 238 — 242.
14. A. J. Lindsey, J. Phys. Chem. 56. 439 (1952).
15. W. Dirscherl, O. Klaus, Chem. Ing Techn. 6. 321 (1954).
16. Gh. Facsko, Disert. Universitatea București 1963.
17. I. Rădoi, Rev. Roum. Chim. 11. 909 (1966).
18. I. Rădoi, Rev. Roum. Chim. 11. 919 (1966).

К ВОПРОСУ ОБ ПЕРЕДАЧЕ МАТЕРИИ НА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ВРАЩАЮЩИХСЯ ЭЛЕКТРОДАХ

(РЕЗЮМЕ)

Исследование передачи материи на вращающихся электродах применяемых в настоящее время, представляет трудности, в особенности из-за неодинаковых гидравлических условий по всей поверхности электрода.

В работе были использованы вращающиеся электроды определенной конструкции, создающие равномерные гидродинамические условия.

При данных электродах пропорциональность предельный ток — концентрация обеспечивается приблизительно при 100 оборотах/мин. вместо 600—700 при вращающихся электродах классической конструкции.

Данные были проверены и кронпотенциометрически, как для вращающихся электродов, так и для вибрирующих электродов.

CONTRIBUTION AU PROBLÈME DU TRANSFERT DE LA MATIÈRE AUX ÉLECTRODES CILINDRIQUES EN MOUVEMENT

(RESUMÉ)

L'étude de transfert de la matière aux électrodes rotatives actuellement utilisées, est difficile, spécialement à cause des conditions hydrodynamiques, qui ne sont pas uniformes pour toute la surface. Cela complique les relations entre le courant limite et les paramètres de mouvement.

Dans ce travail on utilise des électrodes rotatives et vibreuses d'une telle construction, que les conditions hydrodynamiques soient uniformes sur la longueur entière de l'électrode.

Avec ces électrodes, la proportionnalité courant limite-concentration, est assurée même à l'environ de 100 rot/min (au encore moins d'après les paramètres constructifs) au lieu de 600 — 700 rot/min, pour les électrodes rotatives classiques.

Les données ont été vérifiées par voie chronopotentiométrique, tant pour les électrodes rotatives de construction nouvelle, que pour les électrodes vibrées.

CINETICA DESCOMPUNERII TERMICE A OCTOCIANOMOLIBDAȚILOR DE Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ȘI Zn^{2+}

DB

P. TRIBUNESCU, GH. PÂRLEA

În lucrare se studiază cinetica descompunerii termice a combinațiilor: $Mn_2[Mo(CN)_8]$, $Fe_2[Mo(CN)_8]$, $Co_2[Mo(CN)_8]$, $Ni_2[Mo(CN)_8]$, $Cu_2[Mo(CN)_8]$ și $Zn_2[Mo(CN)_8]$. Utilizându-se o ecuație potrivită s-au calculat constantele de viteză, la diferite temperaturi și cu valorile acestora folosind ecuația lui Arrhenius s-au calculat energiile de activare și factorul preexponențial.

Energiile de activare s-au calculat de asemenea din curbele *ATD* reprezentând grafic $\log \Delta T$ în funcție de $1/T$. Se constată că valorile energiilor de activare prin cele două metode sînt apropiate.

Pentru stabilirea mecanismului de reacție în lucrare se mai prezintă curbele *ATG* și *ATD* pentru combinațiile de mai sus.

În continuarea studiilor privind influența naturii cationului asupra parametrilor cinetici ai descompunerii termice a unor combinații complexe [1], [2] în lucrarea de față se prezintă datele privind cinetica procesului de descompunere a combinațiilor: $Mn_2[Mo(CN)_8]$, $Fe_2[Mo(CN)_8]$, $Co_2[Mo(CN)_8]$, $Ni_2[Mo(CN)_8]$, $Cu_2[Mo(CN)_8]$ și $Zn_2[Mo(CN)_8]$.

Combinațiile de mai sus s-au obținut prin precipitare, dintr-o soluție de $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ și soluții de concentrații corespunzătoare ale acetatilor cationilor respectivi [3]. Precipitatele spălate și uscate s-au supus descompunerii termice. Pentru determinările experimentale s-au luat cantități de substanță cuprinse între 0,05 – 0,1 g, a căror variație în greutate s-a putut urmări comod la termobalanță.

Calcululele și interpretarea datelor experimentale s-a făcut analog lucrărilor anterioare [1], [2].

Din curbele termogravimetrice s-a stabilit pentru fiecare combinație temperatura de început de descompunere și intervalul de temperatură în care reacția se desfășoară cu viteză măsurabilă.

Astfel cinetica descompunerii termice a acestor combinații a fost urmărită între temperaturile:

503 – 537 °K pentru $Mn_2[Mo(CN)_8]$; 445 – 492 °K pentru $Fe_2[Mo(CN)_8]$
463 – 493 °K pentru $Co_2[Mo(CN)_8]$; 458 – 481 °K – pentru $Ni_2[Mo(CN)_8]$
390 – 423 °K pentru $Cu_2[Mo(CN)_8]$ și 470 – 503 °K pentru $Zn_2[Mo(CN)_8]$.

Urmărindu-se pierderea în greutate a probelor la temperatură constantă, prin reprezentarea grafică a valorilor $m^{1/3}$ în funcție de timp (m fiind masa substanței la timpul t) se obține pentru fiecare temperatură de lucru, cite o dreaptă din panta căreia se calculează constanta de viteză k' .

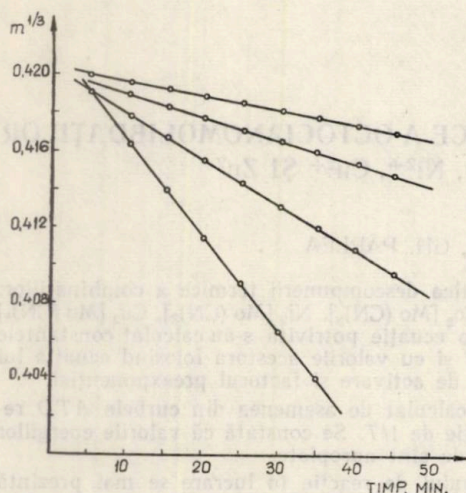


Fig. 1. Izotermele descompunerii
 $\text{Co}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$.

Analog s-au calculat energiile de activare și pentru restul combinațiilor (tabelul 2).

A doua metodă se referă la calculul lui E din curbele ATD obținute la viteze de încălzire constante [4 – 5]. Reprezentând grafic logaritmul diferenței de temperatură ΔT a curbei ATD , în funcție de inversul temperaturii absolute, — pentru valori ale gradului de transformare cuprins între 0,4 și 0,5, se obțin de asemenea drepte, a căror pantă permite calculul energiei de activare.

În figura 1 sînt reprezentate datele privitoare la descompunerea termică a $\text{Co}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$.

Diagrame similare s-au obținut și pentru celelalte combinații studiate. În tabelul 1 sînt trecute valorile constantelor de viteză k' în funcție de temperatură.

Energia de activare a descompunerii s-a calculat prin două metode: În prima metodă s-au reprezentat grafic valorile $\log k'$ în funcție de $1/T$, conform ecuației lui Arrhenius, obținându-se drepte din panta cărora s-a calculat energia de activare.

O asemenea diagramă este redată în figura 2 unde sînt reprezentate valorile $\log k' - f(1/T)$ pentru combinația $\text{Co}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$.

Tabelul 1

$\text{Mn}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	Temp. °K $k' \cdot 10^4$	503 0,375	513 0,618	525 1,14	537 1,8	
$\text{Fe}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	Temp. °K $k' \cdot 10^4$	445 0,366	456 0,84	468 1,84	480 4,10	493 8,40
$\text{Co}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	Temp. °K $k' \cdot 10^4$	463 0,72	470 1,12	480 2,38	493 5,6	
$\text{Ni}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	Temp. °K $k' \cdot 10^4$	458 0,45	467 1,12	473 1,48	480 4,08	
$\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	Temp. °K $k' \cdot 10^4$	390 0,933	403 3,66	413 13,6	423 37,0	
$\text{Zn}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	Temp. °K $k' \cdot 10^4$	470 3,15	480 6,66	493 17,0	503 28,20	

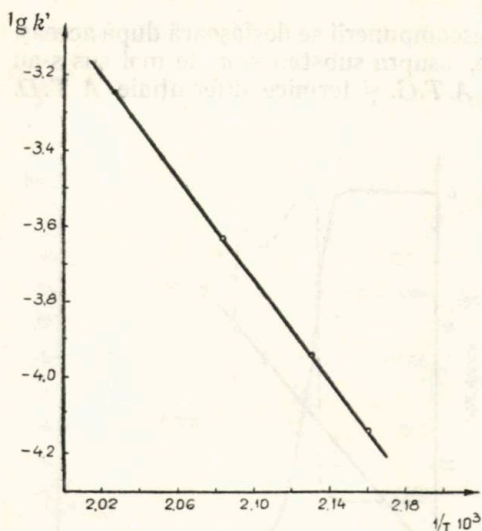


Fig. 2. Dependenta $\lg k'—1/T$ pentru $\text{Co}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$.

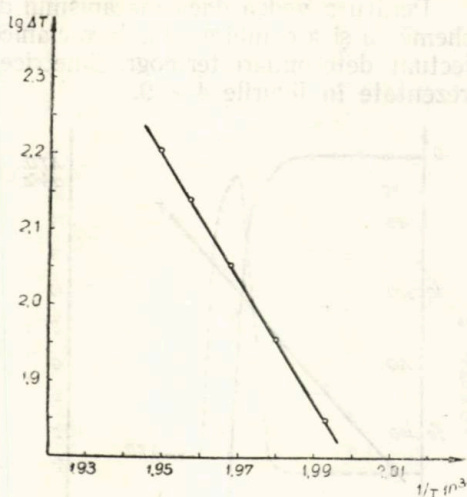


Fig. 3. Dependenta $\lg \Delta T—1/T$ pentru $\text{Co}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$.

În figura 3 s-au reprezentat grafic valorile $\lg \Delta T$ în funcție de $1/T$, în condițiile arătate pentru combinația $\text{Co}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$.

Diagrame asemănătoare au permis calculul lui E și pentru celelalte combinații.

Valorile acestora, obținute prin ambele metode precum și valorile factorului preexponențial calculate prin intermediul primei metode sînt arătate în tabelul 2.

Comparînd valorile obținute pentru energiile de activare se observă o creștere pronunțată a acestora de la Mn spre Ni, pentru ca de la Ni la Zn să scadă. Este interesant de remarcat că la această serie de combinații energia de activare crește în general cu scăderea razei cationului extern cu excepția combinației cuprului.

CONSIDERAȚII ASUPRA MECANISMULUI DE REACȚIE

Ca și la combinațiile complexe hexacianice descompunerea începe prin ruperea legăturilor dintre atomul central și ligand respectiv în cazul de față între Mo și grupările CN.

Tabelul 2

Combinația	Energia de activare cal/mol		$A' \text{ g}^{1/2} \text{ min}^{-1}$
	Izoterm	ATD	
$\text{Mn}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	23 800	21 100	$8,99 \cdot 10^{16}$
$\text{Fe}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	29 300	23 400	$8,62 \cdot 10^9$
$\text{Co}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	31 000	31 100	$2,87 \cdot 10^{10}$
$\text{Ni}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	41 200	40 200	$3,13 \cdot 10^{15}$
$\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	36 700	35 500	$3,10 \cdot 10^{16}$
$\text{Zn}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$	32 700	30 700	$4,88 \cdot 10^{11}$

Pentru a vedea dacă mecanismul descompunerii se desfășoară după aceeași schemă ca și a combinațiilor hexacianice, asupra substanțelor de mai sus s-au efectuat determinări termogravimetrice A.T.G. și termice diferențiale A.T.D. prezentate în figurile 4 – 9.

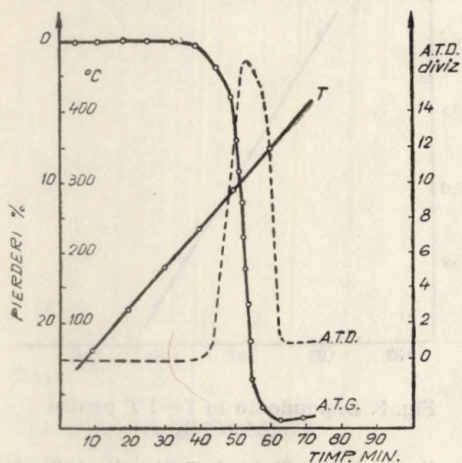


Fig. 4. Curbele ATG și ATD pentru $\text{Mn}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$.

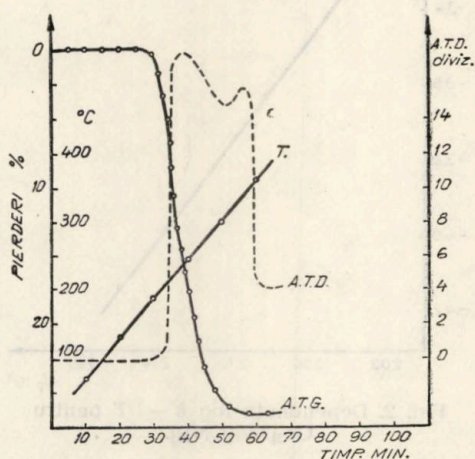


Fig. 5. Curbele ATG și ATD pentru $\text{Fe}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$.

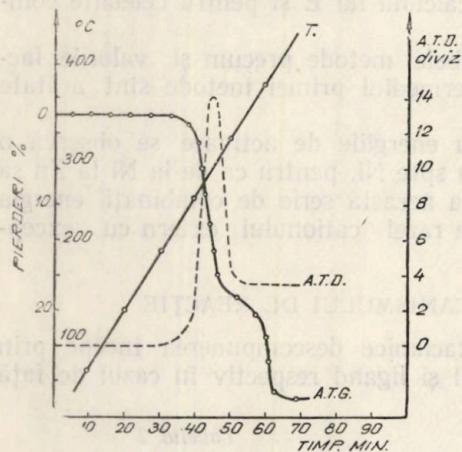


Fig. 6. Curbele ATG și ATD pentru $\text{Co}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$.

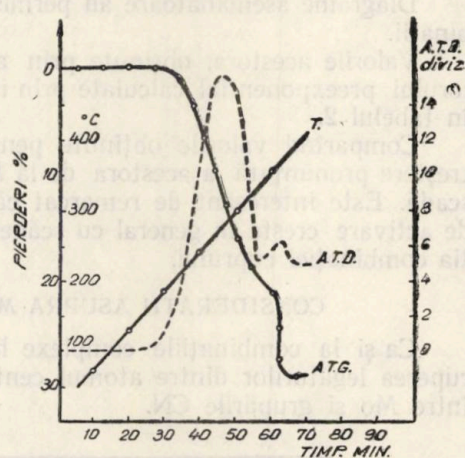
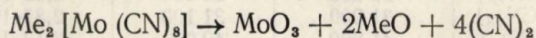
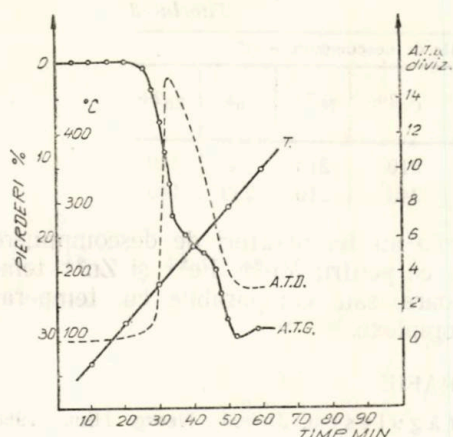
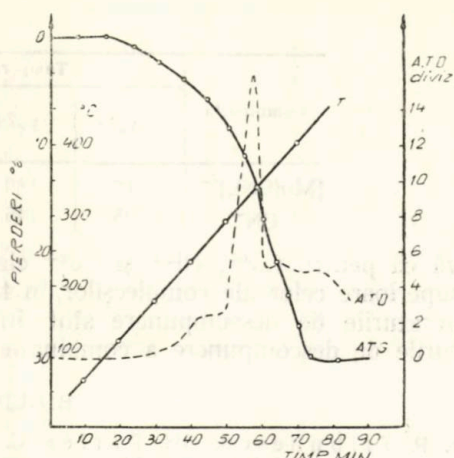


Fig. 7. Curbele ATG și ATD pentru $\text{Ni}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$.

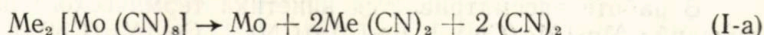
Din datele termice rezultă că procesul global ținând seama de produșii finali de descompunere este descris de ecuația :



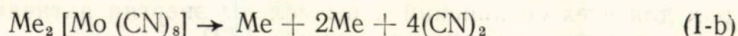
Calculule efectuate pe baza acestei ecuații se găsesc în bună concordanță cu valorile experimentale.

Fig. 8. Curbele ATG și ATD pentru $\text{Cu}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$.Fig. 9. Curbele ATG și ATD pentru $\text{Zn}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8]$.

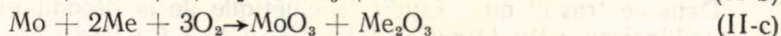
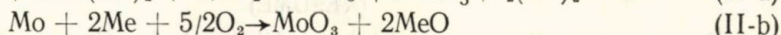
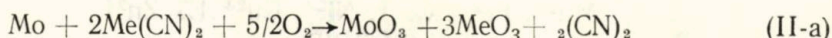
Etapile descompunerii celor șase combinații studiate nu sînt identice, diferența care se observă și din curbele ATG și ATD este determinată de temperatura de început de descompunere a combinației complexe și a cianurii cationului extern. Mai exact dacă la temperatura de început de descompunere a complexului cianura este stabilă, atunci din descompunerea combinației complexe va rezulta și cianura metalică după schema :



Dacă însă cianura metalică nu este stabilă la temperatura începutului de descompunere a complexului, prima etapă a procesului va fi :



În a doua etapă care se suprapune întotdeauna cu prima ori care ar fi aceasta, și care începe după acumularea în sistem a unei anumite cantități de Mo sau $\text{Mo} + \text{Me}$, are loc fie oxidarea Mo la MoO_3 și descompunerea cianurii metalice, urmată imediat de oxidarea metalului, fie oxidarea metalelor la oxizii respectivi. Procesele ce au loc pot fi schițate astfel :



Astfel la trei din cele șase combinații studiate (cu cationii Mn^{2+} , Fe^{2+} și Zn^{2+}) descompunerea trece prin etapele (I-a) și (II-b) și (II-c) în timp ce la celelalte trei combinații (ca cationii Co^{2+} , Ni^{2+} și Cu^{2+}) procesul descompunerii are loc după (I-a) și (II-a), deoarece cianurile acestor cationi au temperaturi de descompunere superioare, combinațiilor complexe.

Din tabelul 3, în care sînt arătate temperaturile de început de descompunere ale combinațiilor complexe și ale cianurilor metalice, se obser-

Tabelul 3

Combinajia	Temperaturile de descompunere °C					
	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
[Mo(CN) ₈] ⁴⁻	210	180	210	210	150	140
CN ⁻	105	145	340	210	230	140

vă că pentru Co²⁺, Ni²⁺ și Cu²⁺ cianurile au temperaturi de descompunere superioare celor ale complexilor, în timp ce pentru Mn²⁺, Fe²⁺ și Zn²⁺ temperaturile de descompunere sînt inferioare sau comparabile cu temperaturile de descompunere a combinației complexe.

BIBLIOGRAFIE

1. P. Tribunescu, GH. Pârlea C. Drăgulescu, Jurnal Neorg. Him. 1968 t. XIII, p. 3256.
2. P. Tribunescu GH. Pârlea, Bul. St. și Tehnic I.P.T. 1968 t. 13, p. 36.
3. P. Pascal, Traité de chimie minérale, Masson — Paris 1932 t. XI p. 39.
4. H. E. Kissinger. Analyt. chem. 1957 t 29 p.1702.
5. G. O. Piloian, O. S. Novicova, Jurn. Neorg. Him. 1967 t. XII, p. 602.

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

ОКТОЦИАНОМОЛИБДАТА : Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ и Zn²⁺
(РЕЗЮМЕ)

В работе рассматривается кинетика термического разложения соединений : Mn₂[Mo(CN)₈], Fe₂[Mo(CN)₈], Co₂[Mo(CN)₈], Ni₂[Mo(CN)₈], Cu₂[Mo(CN)₈] и Zn₂[Mo(CN)₈].

Рассчитаны постоянные скоростей реакции при разных температурах для всех соединений и вычислены энергии активации. Также вычислены энергии активации из кривых АТД.

Установлен механизм термического разложения вышеуказанных комплексов из кривых АТГ и АТД.

LA CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES

OCTOCYANO-MLIBDATES DE :

Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ ET Zn²⁺

(RÉSUMÉ)

Dans ce travail on a étudié la cinétique de la décomposition thermique des combinaisons : Mn₂[Mo(CN)₈], Fe₂[Mo(CN)₈], Co₂[Mo(CN)₈], Ni₂[Mo(CN)₈], Cu₂[Mo(CN)₈] et Zn₂[Mo(CN)₈]. En utilisant une équation appropriée on a calculé les constantes de vitesse pour des températures différentes et avec ces valeurs on avait calculé les énergies d'activation, d'après l'équation d'Arrhenius. Les énergies d'activation ont été calculées aussi en utilisant des courbes d'analyse thermique différentielle — АТД. Les courbes АТГ et АТД ont permis d'établir un mécanisme de la décomposition thermique, des combinaisons étudiées.

CONTRIBUȚII LA STUDIUL CONDIȚIILOR OPTIME DE OBTINERE A PIGMENȚILOR PE BAZA DE SULFURĂ DE CADMIU ȘI MERCUR *

DE

E. KIMMEL, ANA COTOȘMAN

Lucrarea cuprinde rezultatele unor încercări de preparare a pigmenților pe bază de sulfură de cadmiu și mercur, cu nuanțe variind de la portocaliu, prin roșu viu, la maro, care pot înlocui cu succes pigmentul roșu de cadmiu.

Proprietățile superioare de pigmentare și costul redus îi recomandă pentru industria prelucrătoare de materiale plastice și alte ramuri industriale.

Dezvoltarea impetuoasă a industriei prelucrătoare de materiale plastice și a industriilor din ramurile asemănătoare, a pus problema fabricării unor pigmenți rezistenți față de solvenți, față de acizi și alcalii, rezistenți la lumină, cu bună stabilitate termică, stabilitate la migrare, capacitate bună de repartitie în materialul plastic etc.

Pigmentul roșu dominant în sectorul materialelor plastice, care posedă în deosebită măsură calitățile de rezistență menționate, este „roșul de cadmiu” constituit din cristale mixte de sulfură de cadmiu și seleniură de cadmiu. Dezavantajul mare al acestui pigment constă în prețul lui relativ ridicat. Această situație a dus la îngrădirea posibilității de întrebuințare a pigmentului roșu de cadmiu și la apariția și cercetarea unei noi clase de pigmenți cunoscuți sub denumirea de cinabru de cadmiu, vermillon de cadmiu, merkadmiu etc., comportând înlocuirea elementului uzual Se cu Hg.

Raționamentul teoretic care a condus la înlocuirea Se din cristalul mixt de CdS-CdSe cu Hg, s-a bazat pe existența premizelor favorabile pentru formarea cristalului mixt CdS-HgS: tip de rețea identic, raze ionice asemănătoare, identitatea tipului de formulă, asemănare din punct de vedere chimic. Aceste raționamente teoretice urmate de experimente practice au făcut posibilă obținerea unor pigmenți cu o gamă de culori variind de la portocaliu, prin roșu, până la maroul cel mai închis [1]. Efectele de culoare sînt în parte rezultatul variației în compoziție, aceasta afectînd structura cristalină. Studiul structurii cristaline a acestor compuși, efectuat prin metoda difracției razelor X [2], a confirmat presupunerea că este vorba de cristale mixte CdS-HgS, la baza tuturor stînd structura hexagonală a CdS.

*) Rezultatele comunicate la Sesiunea științifică a cadrelor didactice din I. P. T. din 10—12 mai 1968.

În privința proprietăților de pigmentare, a rezistenței la lumină și a stabilității chimice, cadmiu-cinabru este întru totul comparabil cu roșul de cadmiu.

Pigmenții de cadmiu-cinabru s-au bucurat de un mare interes imediat după apariția lor pe piață, calitățile de care dispun și prețul avantajos dînd imbold cercetătorilor din multe țări să elaboreze metodele cele mai adecvate pentru prepararea lor în nuanțele dorite.

Referitor la posibilitățile de obținere a pigmentilor de cadmiu-cinabru, literatura menționează :

- metoda coprecipitării CdS și HgS [4], [5], [6], [7], [8],
- metoda amestecării mecanice a CdS și HgS [9], [10], [11],
- metoda mixtă [12].

Lucrarea prezentă a urmărit să precizeze condițiile optime de obținere a pigmentilor pe bază de sulfură de cadmiu și mercur pentru care literatura accesibilă — bazată în special pe brevete — nu oferă date suficiente transpunerii rezultatelor în practica industrială.

Ca linie generală de lucru s-a adoptat metoda coprecipitării sulfurilor, elaborîndu-se o tehnologie proprie care a permis obținerea unor produse capabile să rivalizeze cu pigmentul roșu de cadmiu.

La o soluție apoasă conținînd 40 g/l $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ și 4 — 8 g/l HgCl_2 — în funcție de raportul Cd/Hg dorit — se adaugă treptat și sub continuă agitare o soluție de polisulfură de sodiu cu o concentrație de 35 g/l Na_2S_2 . Are loc o coprecipitare intimă a sulfurilor de cadmiu și mercur și a sulfului suplimentar. Reacția se efectuează la temperatura ambiantă; valoarea p_{H} -ului la sfîrșitul precipitării este 7. Precipitatul este filtrat și spălat pînă la dispariția ionului SO_4^{2-} , uscat la 90 °C și calcinat, obținîndu-se pigmenți a căror culoare variază în funcție de compoziție și de condițiile de calcinare (temperatură, durată, natura atmosferei existente în cuptor). În timpul procesului de calcinare, sulful înglobat în precipitat se degajă sub formă de vapori sau arde cu formare de bioxid de sulf în cazul prezenței oxigenului.

Influența compoziției, exprimată prin raportul molar CdS/HgS, asupra culorii pigmentilor obținuți prin calcinare timp de 1 oră la 450 °C, în atmosferă oxidantă, reiese din datele tabelului 1. Se constată că creșterea conținutului de HgS duce progresiv de la galben la roșu și la nuanțe mai închise. Compozițiile care conduc la pigmenți de un roșu viu, corespund unui raport Cd/Hg cuprins între 7 : 1 și 9 : 1.

Tabelul 1

Raport Cd : Hg	5:1	6:1	7:1	8:1	9:1	11:1
Colour Index nr.	34	9	8	7	7-6	6

Temperatura de calcinare are o importanță hotărîtoare în procesul de obținere a pigmentului, ea trebuie să fie suficient de ridicată pentru a favoriza

trecerea CdS și HgS din sistemul de cristalizare cubic în sistemul hexagonal și formarea cristalului mixt CdS-HgS. Sub 400 °C aceste transformări sînt incomplete. Limita superioară a temperaturii de calcinare este impusă de temperatura de sublimare a HgS (580 °C). Tabelul 2 redă rezultatele cele mai semnificative privind efectul temperaturii asupra culorii pigmentilor pentru compozițiile optime stabilite anterior. Se evidențiază o deschidere a nuanței pigmentilor cu ridicarea temperaturii

Timpul de calcinare optim s-a stabilit experimental a fi de 1 oră ; la calcinare prelungită, pigmentii manifestă tendința de a se deschide la culoare.

Efectînd calcinarea în atmosferă inertă, de azot, se obțin nuanțe de roșu mai închise decît în cazul calcinării în atmosferă oxidantă. Explicația este dată de faptul că în atmosferă oxidantă, la temperatură ridicată, are loc arderea parțială a sulfurii de mercur.

Tabelul 2

Temperatura °C	Raport Cd:Hg		
	7:1	8:1	9:1
400	C.I. 9	C.I. 9—8	C.I. 8
450	C.I. 9—8	C.I. 8	C.I. 8—7
500	C.I. 8	C.I. 8—7	C.I. 7

Nuanțele cele mai frumoase de roșu se obțin în atmosferă inertă la temperatura de 500 °C, fapt ilustrat de spectrele de reflexie ale pigmentilor de cadmiu-cinabru obținuți în aceste condiții, redată în fig. 1, comparativ cu ale unor mostre de roșu de cadmiu : R 437 și R 438. Determinarea spectrelor

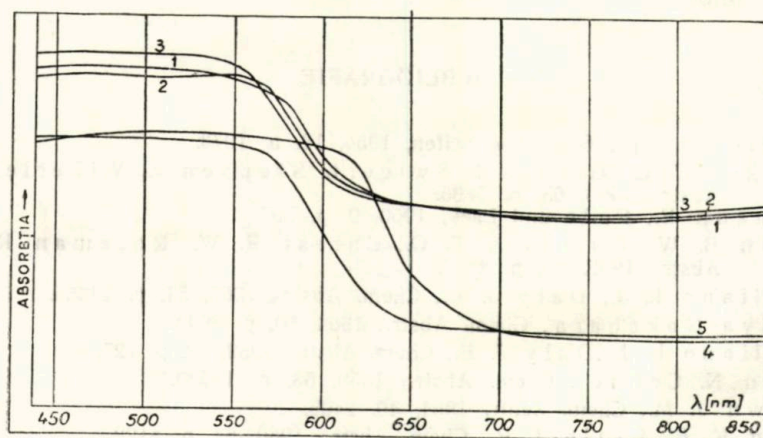


Fig. 1. Spectre de reflexie :

1 — Cd : Hg=7 : 1, atenuator 1; 2 — Cd : Hg=8 : 1, atenuator 1; 3 — Cd : Hg=9 : 1, atenuator 1; 4 — roșu de cadmiu R 437, atenuator 1,8; 5 — roșu de cadmiu R 438, atenuator 1,8.

de reflexie s-a făcut pe un spectrofotometru UNICAM SP-800, adaptat pentru obținerea spectrelor de reflexie ale substanțelor pulverulente insolubile [13].

În tabelul 3 se redau caracteristicile de pigmentare ale pignemtului cadmiu-cinabru cu raport Cd: Hg = 7:1, obținut prin calcinare la 500°C în atmosferă inertă, comparativ cu ale roșului de cadmiu R 437.

Tabelul 3

Denumirea pigmentului	Absorbție de ulei %	Putere de acoperire g/m ²
Cadmiu-cinabru	12,1	23,6
Roșu de cadmiu R 437	20,6	25,2

Pigmenții de cadmiu-cinabru, avînd o putere de colorare mare, pot fi amestecați ulterior cu pigmenți albi [3] sau cu materiale de umplură [4], pentru obținerea unor nuanțe mai deschise. Materialul de umplură se poate introduce chiar în cursul fabricării pigmentului, prin coprecipitare [5], [8], [12].

În concluzie, lucrarea stabilește parametrii tehnologici optimi pentru prepararea pigmentilor de cadmiu-cinabru cu nuanțe pure de roșu și caracteristici de pigmentare superioare, prin coprecipitarea sulfurii de cadmiu și mercur cu polisulfură de sodiu dintr-o soluție apoasă conținînd sulfat de cadmiu și clorură mercurică în raportul molar 7:1 – 9:1, urmată de calcinarea amestecului de sulfuri timp de 1 oră, la 500°C, în atmosfera inertă. Rezultatele obținute permit a se trece la fabricarea pigmentilor de cadmiu-cinabru în stație pilot.

BIBLIOGRAFIE

1. Pfeleiderer H., Fette und Seifen, 1956, 12, p. 1073.
2. Huckle W. G., Gladys F. Swigert, Stephen E. Wiberley, Chem. Abstr., 1965, 63, p. 5895.
3. Hermann E., Farbe und Lack, 1960, 9, p. 507.
4. Allan B. W., Rummery F. O., Chrest R. W., Roseman R., Chem. Abstr., 1962, 56, p. 4897.
5. Gagliano L. J., Daly J. E., Chem. Abstr., 1960, 54, p. 23366.
6. Fujiya Nakahara, Chem. Abstr., 1964, 60, p. 7030.
7. Gagliano L. J., Daly J. E., Chem. Abstr., 1959, 53, p. 12703.
8. Owen N. Collier, Chem. Abstr., 1959, 53, p. 18509.
9. Brown J. M., Chem. Zentr. 1964, 40, 2405.
10. Long K. E., Lytle J. R., Chem. Abstr., 1960, 54, p. 5122.
11. Giordano A., Chem. Abstr., 1960, 54, p. 5122.
12. Hay J. O., Chem. Abstr., 1960, 54, p. 5122.
13. Becherescu D., Meneșsy J., Winter Fr., Spectrovision, 1968, 20, p. 10.

К ИССЛЕДОВАНИЮ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА, КАДМИЯ И РТУТИ

(РЕЗЮМЕ)

Работа содержит результаты испытаний проведенных при изготовлении пигментов на основе сульфида кадмия и ртути, с оттенками от оранжевого, ярко-красного, до коричневого, которые могут успешно заменить красный кадмиевый краситель.

Повышенные качества новых красителей и пониженная стоимость позволяет рекомендовать их применение в пластмассовой и других отраслях промышленности.

BEITRÄGE ZUM STUDIUM DER OPTIMALEN BEDINGUNGEN ZUR HERSTELLUNG VON PIGMENTEN DES CADMIUM- UND QUECKSILBERSULFIDS

(ZUSAMMENFASSUNG)

Die Arbeit umfasst die Ergebnisse einiger Versuche zur Gewinnung von Pigmenten des Cadmium- und Quecksilbersulfids mit wechselnden Nuancen von orange, über lebhaft rot, bis braun, welche das Cadmiumrot vorteilhaft ersetzen können.

Infolge der ausgezeichneten Eigenschaften und des geringen Preises eignet sich das Pigment für die Plastmassen- und anderen Industrien besonders gut.

STUDIEN AN UNGESÄTTIGTEN MODIFIZIERTEN POLYESTERN

I. MITTEILUNG. UNGESÄTTIGTE ANTHRACENHALTIGE POLYESTER

VON

I. NANU, VIRGINIA MANOVICIU-BOBOBESCU, E. SECOŞAN

Die Umwandlung der ungesättigten Polyester durch Modifikationsreaktionen wird im allgemeinen von der Literatur nicht festgehalten. Trotzdem sind interessante Abwandlungen möglich, unter anderen durch die teilweise Verwendung der Doppelbindung, bis zu einem gewissen Grad, der die nachträgliche Vernetzung mit entsprechenden Monomeren noch ermöglicht.

Durch eine Diels-Alder-Reaktion wird das Anthracen in mehreren ungesättigten Polyestern als Modifizierungsmittel verwendet. Die Polyester unterscheiden sich durch die Konstitution des zu ihrer Herstellung verwendeten Diols und durch den Gehalt an Modifizierungsmittel voneinander. Es werden die Bestimmungsmethoden für die neuen Polymeren und die Veränderung der Eigenschaften nach der Modifizierung angeführt.

Die ungesättigten Polyester die als reaktive Zwischenstufe angesehen werden können, werden in zahlreichen Varianten durch Polykondensation hergestellt und sind für gewöhnlich Mischpolykondensate von Dicarbonsäuren und Glykolen mit sehr unterschiedlichen Strukturen.

Die Eigenschaftsänderungen, die übrigens an den vernetzten Polymeren bestimmt werden, erzielt man entweder durch entsprechende Wahl der Komponenten oder durch Abwandlung der Verhältnisse, in denen diese Komponente eingesetzt werden.

Die Patentliteratur erwähnt vereinzelt die Möglichkeit zur Durchführung von Nachbehandlungen der ungesättigten Polyester [1], die als eigentliche Modifizierungsreaktionen angesehen werden könnten.

Die vorliegende Arbeit steckt es sich zum Ziel, eine Modifizierungsreaktion an einigen ungesättigten Polyestern, in einer der Vernetzung vorangehenden Phase, zu verfolgen und die Eigenschaftsveränderungen in Abhängigkeit vom Modifizierungsgrad zu verzeichnen.

Die ungesättigten Polyester, die zwecks nachträglicher Modifizierung synthetisiert wurden, haben chemische Konstitutionen, die sich nur durch das verwendete Glykol unterscheiden. Es wurden bestimmte lineare Konstruktionen, die voraussehbare Kettenbeweglichkeiten besitzen, verfolgt, so dass der Verstärkungseffekt beobachtet werden konnte, der an Makromolekülen, die eine sehr unterschiedliche Kompensationswirkung haben können, auftritt.

Der gewählte Modifizierungsweg war für alle diese ungesättigten Polyester eine Dien-Reaktion, in der die Rolle der dienophylen Komponente von

Tabelle 1

Synthesebedingungen und einige Merkmale ungesättigter Polyester mit AMA

Laufende Zahl	Reaktionsbedingungen	Schmelzpunkt °C	Aussehen des Produktes	Bemerkungen
1	1 Mol Maleinsäureanhydrid : 1 Mol AMA : 2 Mol 1, 2 Propylenglykol Temperatur : 190 °C Dauer : 11 Stunden	68—72	harzartig, spröde gelblich	Bei der Auflösung in Styrol setzen sich AMA-Krystalle ab
2	1 Mol AMA : 2 Mol 1, 2 Propylenglykol Temperatur : 190 °C Dauer : 8 Stunden Dann fügt man 1 Mol Maleinsäureanhydrid hinzu und hält noch 8 Stunden bei 190 °C	69—74	harzartig, spröde rötlich	"
3	2 Mol Maleinsäureanhydrid, 1 Mol Anthracen, 2 Mol 1, 2 Propylenglykol Temperatur : 190 °C Dauer : 13 Stunden	68—70	harzartig, spröde rötlich-braun	"

Die chemische Bindung des Anthracens im ungesättigten Polyester wird auch durch die IR-spektrophotometrische Analyse bestätigt, die das Fehlen der für die Skelettschwingungen des Anthracens charakteristischen Banden bei 1550, 1620 und 1640 cm^{-1} und das Auftauchen der für den Phenylrest charakteristischen Banden, die dank dem Binden des Anthracens in 9,10-Stellung auftauchen, hervorgeht,

Die Additionsmodifizierungsreaktion wurde auch durch die Verseifung der Polyester verfolgt. Man erhielt jedesmal die 9,10-Dihydro-Anthracen-endo-, β -Bernsteinsäure nebst Maleinsäureanhydrid und Glykol.

ARBEITSWEISE

Die ungesättigten Polyester aus Tabelle 2 wurden durch die Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit den entsprechenden Glykolen im Molverhältnis 1 : 1 erhalten; in einigen Fällen wurde ein kleiner Überschuss, bis zu 5-Gewichts%, der Dihydroxylkomponente verwendet, um etwaige durch Verdampfung hervorgerufene Verluste auszugleichen. Die Reaktion wird in der Schmelze unter ständigem Rühren, in einem Stickstoffstrom bei 190 °C ausgeführt.

Neben der aus dem System abgeschiedenen Wassermengen wurde auch die Änderung der Säurezahl des Produktes verfolgt. Die Reaktion wurde nach Erreichen einer Säurezahl von etwa 80 mg KOH/g unterbrochen. Die so erhaltenen ungesättigten Polyester wurden im Weiteren 3 Stunden lang der

Additionsreaktion mit Anthracen bei 160 °C unterworfen. Die in denselben Polyester eingeführten verschiedenen Anthracenmengen berechnete man in Abhängigkeit vom Maleinsäureanhydrid und zwar im molaren Verhältnis 1/2 : 1 bis 1/6 : 1 Anthracen : Maleinsäureanhydrid.

In Tabelle 2 werden einige charakteristische Merkmale der aus Maleinsäureanhydrid und den erwähnten Glykolen hergestellten ungesättigten Polyester und die Verschiebung der Eigenschaften dieser Polyester in Abhängigkeit vom Additionsmodifizierungsgrad angeführt.

Tabelul 2

Einige Eigenschaften der ungesättigten Polyester synthetisiert aus Maleinsäureanhydrid und den erwähnten Glykolen mit verschiedenen Additionsmodifizierungsgraden

Lau- fende Zahl	Dihydroxyl-komponente	Molverhältnis Maleinsäure- anhydrid: Anthracen	Ungesättig- theitsgrad berechnet %	Säure- zahl mgKOH/g	Versei- fungs- zahl mgKOH/g	Hydro- xyl zahl mg KOH/g
1	1,2-Propandiol	—	100	80,4	645	79,7
2		1:1/2	50	45,6	426	44,3
3		1:1/4	75	55,5	514	54,9
4		1:1/6	84	60,4	552	62
5	1,3-Butandiol	—	100	80	595	79,0
6		1:1/2	50	43,0	404	42,8
7		1:1/4	75	52,4	482	52,2
8		1:1/6	84	55,1	514	55,2
9	1,5-Pentandiol	—	100	82,0	555	83,0
10		1:1/2	50	40,4	386	40,6
11		1:1/4	75	44,4	455	45,1
12		1:1/6	84	52,1	485	52,7
13	1,6-Hexandiol	—	100	57,5	518	56,9
14		1:1/2	50	42,9	368	43,2
15		1:1/4	75	44,9	420	44,1
16		1:1/6	84	46,4	457	47,1
17	Neopentylglykol	—	100	71,0	555	70,0
18		1:1/2	50	47,2	386	47,3
19		1:1/4	75	51,5	455	53,5
20		1:1/6	84	57,2	485	57,7
21	Triäthylenglykol	—	100	74,0	452	76,2
22		1:1/2	50	43,4	332	44,8
23		1:1/4	75	50,4	383	53,1
24		1:1/6	84	53,0	404	54,7

Als Ergebnis der Addition wachsender Mengen an Anthracen ändert sich der Ungesättigtheitsgrad der Polyester in entsprechender Weise. Die Styrollösungen der untersuchten ungesättigten Polyester weisen eine Vernetzungsfähigkeit auf, die in direktem Verhältnis zum Ungesättigtheitsgrad des Polyesters steht.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es wurde festgestellt, dass die ungesättigten Polyester modifiziert werden können, ohne ihre Haupteigenschaft, die Vernetzungsfähigkeit, zu verlieren. Zwecks Modifizierung wurden 6 ungesättigte Polyester hergestellt, die Dihydroxylkomponenten mit veränderlicher Struktur und Kettenlänge enthalten.

Die Modifizierungen wurden mit wachsenden Mengen an Anthracen durchgeführt, wobei aber eine obere Grenze eingehalten werden musste, die die nachträgliche Vernetzung noch ermöglichte.

Es wurden Beweise für die chemische Bindung des Anthracens an die Doppelbindung des ungesättigten Polyesters, durch eine Diels-Alder-Reaktion, erbracht.

LITERATURVERZEICHNIS

1. DBP 1.099.729, 1961.
2. Russ. Pat. 53.396, 1937; Chem. Zentr. 1939. I. 1666.
3. B. I. Ardashev und A. S. Zarif'yan, Khim. Tekhnol., Respub. Mezhvedom. Nauch.-Tekh. Sb. 4, 61 — 3, 1966; Chem. Abstr. 81980c 67, 1967.
4. DBP 1.148.746, 1963.
5. Pat. Jap. 5.848, 1958; Chem. Abstr. 53 16592f, 1959.
6. DBP 1.131.881, 1962.
7. P. Penczek, Plaste und Kautschuk 9, 425, 1962.
8. Poln. Pat. 45.265, 1962.
9. P. Penczek, Polimery 7, 419, 1962.
10. I. Diels, K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 489, 191, 1931.
11. I. Nanu, Virginia Boboescu, E. Secoșan, Bul. St. și Tehn. al I.P.T., Tom. 14(28), 141, 1969.
12. I. Nanu, Virginia Manovicu-Boboescu, E. Secoșan, Bul. Inst. Polit. Iași, XVI (XX), 411, 1970.

STUDII ASUPRA POLIESTERILOR NESATURAȚI, MODIFICAȚI.

I. POLIESTERI NESATURAȚI CU CONȚINUT DE ANTRACEN

(REZUMAT)

Transformarea poliesterilor nesaturați prin reacții de modificare, nu este în general reținută în literatură. Modificări interesante sînt totuși posibile — între altele — prin folosirea parțială a dublelor legături, la o limită care îngăduie reticularea ulterioară cu monomeri adecvați.

Pentru a urmări posibilitățile de modificare și consecințele reacției, s-au sintetizat 6 poliesteri nesaturați avînd componente dihidroxilice cu lungimi și structuri variabile.

Modificările s-au realizat cu proporții crescînde de antracen, asigurîndu-se menținerea posibilității de reticulare ulterioară. Modificatorul s-a calculat pentru a putea reduce pînă la 50% din gradul de nesaturare al poliesterului inițial.

S-a verificat prin esterificare directă, obținerea de poliestri analogi cu cei realizați prin modificare, utilizând anhidrida acidului 9,10-dihidro-antracen-endo- α , β -succinic, pe cazul 1 — 2 propilen glicolului.

S-au adus dovezi privind legarea chimică a antracenului la dubla legătură a poliesterului nesaturat, printr-o reacție Diels-Alder, prin saponificarea poliesterului, prin determinarea pe cale spectrofotometrică a dispariției antracenului și prin spectrul I. R.

К ИССЛЕДОВАНИЮ НЕНАСЫЩЕННЫХ ИЗМЕНЕННЫХ ПОЛИЭСТЕРОВ

РАБОТА I. НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИЭСТЕРЫ С СОДЕРЖАНИЕМ АНТРАЦЕНА

(РЕЗЮМЕ)

Для определения возможности изменения ненасыщенных полиэстеров и следствия реакции, были синтезированы 6 ненасыщенных полиэстеров имеющих гидрокисловые составляющие с переменными длинами и строением.

Изменения осуществлялись с возрастающими пропорциями антрацена, обеспечивая поддержание последующей возможности ретикулирования. Модификатор рассчитан для редуцирования до 50% степени ненасыщенности исходного полиэстера.

Путем прямой эстерофикации проверялось получение полиэстеров аналогичных полученным модификацией, при помощи ангидрида 9,10 — дигидро-антрацен-эндо- α , β -янтарной кислоты для случая 1,2 — пропиленгликоля.

Приводятся доказательства двойной связи ненасыщенного полиэстера с антраценом по реакции Дильс-Альдер, омилением полиэстера, спектрофотометрическим определением исчезновения антрацена, а также инфракрасным спектром.

STUDII PRIVIND VALORIFICAREA MINEREULUI INDIGEN DE POTASIU

I. SEPARAREA IONULUI SO_4^{2-} .

DE

A. IOVI, GEORGETA BURTICA, C. HAIDUC

În lucrare se cercetează condițiile procesului de eliminare a ionului sulfat din minereul indigen de potasiu sub formă de gips, prin precipitare cu azotat de calciu și clorură de calciu, în vederea prelucrării ulterioare a soluțiilor rezultate în săruri de potasiu.

Pe baza datelor experimentale obținute se stabilesc condițiile optime pentru obținerea gipsului de puritate înaltă (99,8%) și cu randament ridicat (96 — 98%).

Existența unor zăcămintele de minereuri cu potasiu în țara noastră (Gălean, Tazlău, Cut etc.) [1] și necesarul de săruri cu potasiu, în special pentru industria îngrășămintelor chimice, pun problema valorificării complexe a acestor minereuri.

Minereul indigen de potasiu este foarte complex, atât ca structură chimică, cât și mineralogică, conținând silvinit, cainit, langbenit cu intercalații de argilă. Datorită complexității (prezența ionilor SO_4^{2-} și Mg^{2+}), a conținutului ridicat de insolubile în apă (în medie 10%) și a conținutului relativ mic de K_2O (în medie 9%) [2] metodele obișnuite de îmbogățire mecanică prin floatație [3], respectiv de dizolvare și cristalizare parțială [4] duc la randamente mici de separare a potasiului.

Metodele fizice nedând rezultate corespunzătoare ne-am propus să studiem metode fizico-chimice de valorificarea complexă a minereului indigen de potasiu. În acest studiu se urmărește eliminarea succesivă pe cale chimică a unor componenți (SO_4^{2-} , Mg^{2+} ca $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), iar din soluțiile apoase ale sistemelor obținute cu trei (Cl^- , K^+ , Na^+) sau patru (Cl^- , NO_3^- , Na^+ , K^+) componenți să se separe prin concentrare și cristalizare diferite săruri de potasiu (KCl , KNO_3).

Nota de față prezintă rezultatele obținute asupra eliminării ionului SO_4^{2-} sub formă de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ din soluțiile apoase ale minereului de potasiu. Ca sursă de ioni de calciu s-au ales clorura de calciu și azotatul de calciu, acestia fiind, pe de o parte, deșeuri de fabricație ale industriei sodei și prelucrării rocii fosfatice cu acid azotic, iar pe de altă parte, din soluțiile rămase printr-o prelucrare ulterioară se pot obține clorura de potasiu, respectiv azotatul de potasiu.

Cercetările experimentale au avut drept scop să stabilească influența diferiților factori (temperatura, durata procesului, raportul $\text{Ca}^{2+} : \text{SO}_4^{2-}$, concentrația soluției obținută prin dizolvarea minereului de potasiu) asupra gradului de eliminare a ionului SO_4^{2-} .

Minereul de potasiu a fost dizolvat în apă la temperatura de 40°C sub agitare timp de 10 minute. După separarea insolubilelor s-au obținut soluții cu un conținut de 20% săruri, respectiv cu 4,6% SO_4^{2-} . Precipitarea gipsului din aceste soluții a avut loc prin adăugare din $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ respectiv CaCl_2 sicc. în diferite proporții față de cantitatea teoretic necesară, iar procesul a fost condus la diferite temperaturi și durate de reacție. Produsul obținut după filtrare și spălare a fost uscat la 70°C timp de o oră. S-a analizat conținutul în SO_4^{2-} în soluția inițială, în soluția finală și în produsul finit, prin metoda gravimetrică.

1. *Influența temperaturii.* Studiul influenței temperaturii asupra randamentului de extracție din soluție a ionului SO_4^{2-} s-a făcut în intervalul $50-80^\circ\text{C}$, pentru durata de 3 ore în cazul azotatului și o oră în cazul clorurii de calciu, la o concentrație inițială a soluției de minereu de 20% săruri și raportul $\text{Ca}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} = 1$.

Datele experimentale sînt redată în graficul din fig. 1.

După cum reiese din grafic, odată cu mărirea temperaturii randamentul crește, atingînd valoarea maximă la temperatura de 75°C în cazul clorurii și $70-75^\circ\text{C}$ pentru azotat de calciu. Peste aceste temperaturi randamentul scade brusc datorită faptului că se formează cristale foarte fine de semihidrat, care înglobează o cantitate mare din sărurile aflate în soluție.

Cantitatea de săruri înglobate de sulfatul de calciu cristalizat depinde de temperatură (figura 2).

Cantitatea de săruri înglobate scade odată cu creșterea temperaturii, în intervalul $60-75^\circ\text{C}$ rămîne aproape constantă, iar peste 75°C crește brusc.

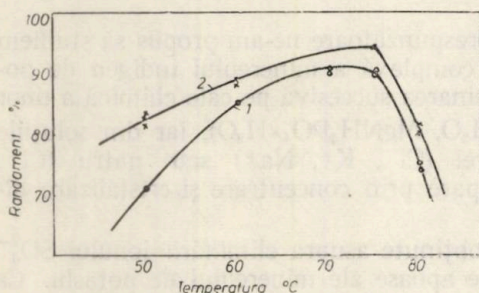


Fig. 1. Influența temperaturii asupra randamentului de extracție a ionului SO_4^{2-} :
1 — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2 — CaCl_2 .

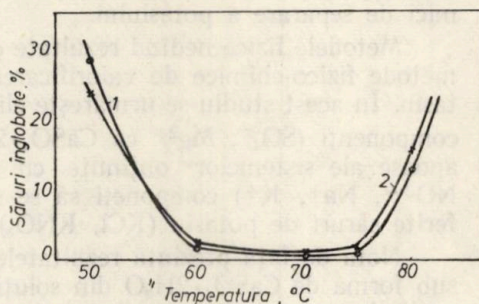


Fig. 2. Cantitatea de săruri înglobate (% față de sulfat de calciu) în funcție de temperatura procesului de cristalizare:
1 — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2 — CaCl_2 .

Din cele arătate rezultă că temperatura optimă a procesului de cristalizare a gipsului este 70 – 75 °C. Aceasta favorizează atât un randament maxim de extracție a sulfatului cât și o cantitate minimă de săruri înglobate și deci o cantitate mai mică de apă de spălare a produsului.

2. *Influența duratei procesului.* Cercetările s-au efectuat pentru durate ale procesului cuprinse între 0,5 și 3 ore, la temperatura de 70 °C în cazul azotatului de calciu și 75 °C în cazul clorurii de calciu, la raportul $\text{Ca}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} = 1$ și concentrația inițială a soluției se 20% săruri. Rezultatele experimentale sînt prezentate în figura 3.

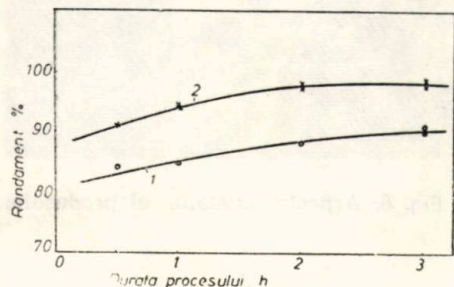


Fig. 3. Influența duratei procesului asupra randamentului de extracție a sulfatului:

1 — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2 — CaCl_2 .

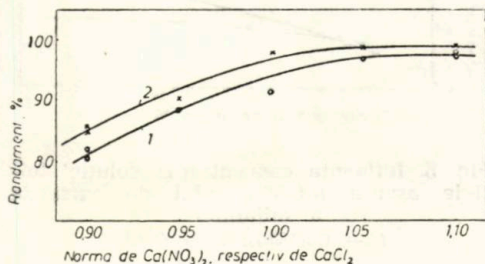


Fig. 4. Influența raportului $\text{Ca}^{2+} : \text{SO}_4^{2-}$ asupra randamentului de extracție a sulfatului:

1 — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2 — CaCl_2 .

Randamentul de extracție a sulfatului crește odată cu mărirea duratei procesului, atingînd valoarea maximă după 2 ore în cazul clorurii de calciu și 3 ore în cazul azotatului de calciu.

Randamentul de extracție este mai mare în cazul utilizării clorurii de calciu decît în cazul azotatului de calciu.

Prin urmare durata optimă a procesului este de 2 ore pentru clorură de calciu și de 3 ore pentru azotat de calciu.

3. *Influența raportului $\text{Ca}^{2+} : \text{SO}_4^{2-}$.* S-a lucrat cu rapoarte $\text{Ca}^{2+} : \text{SO}_4^{2-}$ de la 0,9 pînă la 1,1 la temperatura de 75 °C pentru clorura de calciu și 70 °C pentru azotat de calciu, durata procesului 2 ore pentru clorură și 3 ore pentru azotat de calciu și la o concentrație a soluției de 20% săruri. În figura 4 se prezintă datele experimentale obținute.

Odată cu mărirea raportului $\text{Ca}^{2+} : \text{SO}_4^{2-}$ crește randamentul de extracție, atingînd valori aproape constante la raportul 1 pentru clorură de calciu și la raportul 1,05 pentru azotat de calciu.

Deci pentru a obține un randament maxim de extracție a sulfatului este necesar să se lucreze cu cantitatea stoechiometrică în cazul clorurii de calciu și cu un exces de cca 5% în cazul azotatului de calciu.

4. *Influența concentrației soluției inițiale.* Concentrația soluțiilor folosite a fost variată de la 5 pînă la 20%. S-a lucrat la temperatura 70 °C și durata de 3 ore pentru azotatul de calciu, respectiv 75 °C și durata 2 ore pen-

tru clorură de calciu, la raportul $\text{Ca}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} = 1$. Datele experimentale sînt redată în figura 5.

După cum rezultă din grafic randamentul de extracție crește odată cu mărirea concentrației, atingînd valoarea maximă la 10% pentru azotat de calciu și 15% – 20% pentru clorură de calciu.

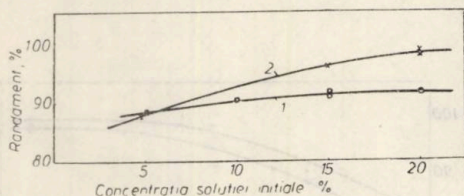


Fig. 5. Influența concentrației soluției inițiale asupra randamentului de extracție a sulfatului:

1 — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2 — CaCl_2 .

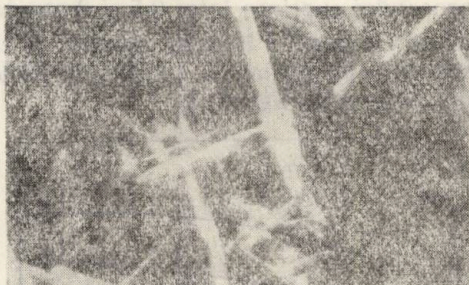


Fig. 6. Aspectul cristalin al produsului.

Concentrația optimă a soluției se alege 20%, avînd în vedere că aceasta necesită o cantitate mai mică de apă, respectiv rezultă un volum mai mic de soluție ce urmează a fi prelucrată ulterior în săruri de potasiu.

Condițiile optime ale procesului de separare a gipsului sînt următoarele :
— în cazul utilizării azotatului de calciu : temperatura $70 - 75^\circ\text{C}$, durata procesului 3 ore, raportul $\text{Ca}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} = 1,05$ și concentrația soluției inițiale 20% săruri, cînd randamentul de separare este de cca. 97%.

— în cazul utilizării clorurii de calciu : temperatura 75°C , durata procesului 2 ore, raportul $\text{Ca}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} = 1$, concentrația soluției 20% săruri, rezultînd un randament de extracție de cca. 98%.

În condițiile optime s-a obținut același randament de extracție a sulfatului după separarea prealabilă a magneziului sub formă de fosfat amoniaco-magnezian.

Produsul înainte de spălare conține 0,2 – 1% săruri înglobate, iar după spălare cu apă, în cantitate de 30% față de volumul soluției inițiale, conținutul sărurilor în produs este de maxim 0,2%. Produsul obținut gipsul conține 99,8% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și 0,2% impurități, respectiv 32,4% CaO și 46,8% SO_3 .

Produsul este caracterizat prin următoarele constante : masa specifică este $2,491 \text{ gr/cm}^3$, masa volumetrică $\rho_v = 0,51 \text{ gr/cm}^3$ și indice de refracție $i = 1,5250$, valori care corespund cu valorile constantelor gipsului pur [5].

Studiul microscopic al produsului arată că și forma cristalelor corespunde gipsului (fig. 6).

Gipsul obținut, fiind de puritate mare, poate fi utilizat în industria materialelor de construcție [6–8], la obținerea acidului sulfuric, a sulfatului

de amoniu sau de sodiu [9] — [11] etc., substituind astfel gipsul de altă proveniență.

În concluzie, studiul experimental efectuat a permis să se stabilească condițiile optime pentru realizarea unui grad ridicat de separare a ionului SO_4^{2-} (96 — 98%) în formă de gips de puritate ridicată (99,8) prin precipitarea acestuia din soluțiile apoase de minereu de potasiu cu ajutorul clorurii și azotatului de calciu.

În lucrările viitoare ne propunem să stabilim condițiile optime de separare în continuare a ionului Mg^{2+} și de obținere a sărurilor de potasiu (KCl , KNO_3) prin prelucrarea soluțiilor rezultate.

BIBLIOGRAFIE

1. Lupan S., Potop P., Revista de chimie, 9, 402 (1958).
2. Toma I., Iovi A., Gușatu N., Bul. st. și tehn. I.P.T., 7 (21), 61 (1962).
3. Potop T., Revista de chimie, 14, 565 (1963).
4. Moldovan I., Revista de chimie, 16, 233 (1965).
5. A. N. Winchell, H. Winchell, *Opticea a cămineralogiei*, Izd. Inostranoi literaturi, Moskva, 1953, p. 155.
6. * * * Phosphorus and Potassium, 37, 26 (1968).
7. * * * Phosphorus and Potassium, 26, 31 (1966).
8. Giulini G., The World of N P K S, 10, 13 (1968).
9. * * * Ind. Chim., 54, 386 (1967).
10. * * * Sulphur, 74, 27 (1968).
11. * * * Brevet R. S. România, 44060, 1965.

ОБ ОБРАБОТКЕ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ КАЛИЙНОЙ РУДЫ (РЕЗЮМЕ)

В работе исследуются условия процесса осаждения иона сульфата в виде гипса путём обработки отечественной калийной руды нитратом кальция и хлоридом кальция с целью получения калийных солей.

На основе полученных экспериментальных данных, установлены оптимальные условия процесса получения гипса высокой чистоты (99,8%) с большим выходом (97—98%).

UNTERSUCHUNG ÜBER DIE VERWERTBARKEIT EINHEIMISCHER KALIMINERALIEN (ZUSAMMENFASSUNG)

In vorliegender Arbeit werden die Bedingungen zur Entfernung des Sulfations aus den in der S. R. Rumänien vorkommenden Kalimineralien untersucht. Die Abtrennung geschieht in Form von Gips durch Fällern mit Kalziumnitrat und Kalziumchlorid. Die so vorbehandelten Lösungen werden weiter auf Kalisalze verarbeitet.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse werden die optimalen Bedingungen zur Herstellung von Gips mit hohem Reinheitsgrad (99,8%) und hoher Ausbeute (96 — 98%), festgelegt.

LISTA

tezilor de doctorat susținute la Facultatea de Chimie Industrială a Institutului politehnic
Timișoara, cu începere din anul 1960

Nr. crt.	Autorul	Titlul tezei	Data susținerii
1	Tribunescu Petre	Combinații mixte ale unor anioni tri- și tetravalenți cu cationii Ag^+ și Tl^+	3.VII.1960
2	Minges Roland	Oscilații ionice în regiunea catodică a descărcării luminescente. Contribuții la studiul reacțiilor la descărcări în gaze	3.VII.1960
3	Becherescu Dumitru	Valorificarea deșeurilor de carbonat de calciu precipitat de la fabricile de zahăr	9.IX.1961
4	Rădoi Ioan	Intensificarea rafinării electrolitice a cu- prului prin vibrarea catodului	14.VII.1962
5	Schneider Adam	Contribuții la cunoașterea descompunerii termice a metanului	28.X.1962
6	Julean Ilie	Reacții ale sărurilor de uraniu cu amo- niac și amine	24.III.1963
7	Florea Ioan	Contribuții la studiul 2-etoxi-6,9 diamino acidinei (Rivanol). Compuși noi — aplicații practice	13.X.1963
8	Costinescu Polixenia	Combinații complexe ale galiului cu co- loranți trifenil metanici și aplicații la minereuri și concentrate	3.XI.1963
9	Vilceanu Radu	Reacții de condensare catalizate de clo- rură de aluminiu solubilizată cu nitro- metan	22.XII.1963
10	Demian Aurel	Cercetarea coloranților organici cu sis- teme centrale fenilen-disazoice	7.I.1964
11	Schmidt Walter	Cercetarea coloranților azoici cu grupe centrale carbonamidice și a structurii amidelor aciclice	29.IX.1964
12	Balint Aurel	Cercetarea aspectelor de conjugare a grupeii NH cu diferite sisteme organice și în coloranți	5.I.1965
13	Popa Liviu	Cercetări asupra fracționării acidului ri- bonucleic pe coloană cromatografică	5.I.1965
14	Purdelea Dănilă	Chimia compușilor organici ai fosforului	20.VI.1967
15	Bădănoiu Maria	Cercetări experimentale în legătură cu procesul tehnologic de obținerea siliciu- lui foarte pur destinat producției detec- torilor de radiații	27.XII.1966
16	Menessy Iuliu	Studii asupra oxaloberilaților alcalini și utilizării lor în tehnologia beriliului.	19.IX.1967

Nr. crt.	Autorul	Titlul tezel	Data susținerii
17	Murgu Nicolae	Contribuții la studiul acidului nalidixic	10.X.1967
18	Frangopol Petru	Radicali liberi stabili din clasa diaril-azotului	4.III.1968
19	Dobrescu Filofteia	Sinteze de noi săruri cuaternare de amoniu derivate de la 2-amino 2,5 și 2,7 diamino fluoreni și de la 2 amino 2,5 și 2,7 diamino fulvene ale fluorenului cu diferite benzaldehide în vederea obținerii unor substanțe cu acțiune fiziologică	14.V.1968
20	Drugărin Cornel	Sinteza unor derivați noi din clasa pirimidinei, studiul fizico-chimic și valorificarea lor practică	14.V.1968
21	Bacaloglu Radu	Cercetări asupra termolizei ureei	21.V.1968
22	Dreichlinger Otto	Sinteza unor substanțe cu acțiune asupra metabolismului rinichiului	21.V.1968
23	Rothenstein Bernhard	Contribuții la mecanismul efectelor magnetoelastice	28.V.1968
24	Brețcanu Dan	Cercetări în seria coloranților cationici, de tipul diazahemicianinelor, derivați de la 3-amino-1,2,4-triazol	28.V.1968
25	Mantescu Constanța	Studiul unor reacții de obținere a compuşilor organici marcați cu tritiiu	18.VI.1968
26	Boboescu Virginia	Cercetări în grupul poli-(ester-eterilor) alifatic-aromatici	25.VI.1968
27	Mustea Iancu	Degradarea glucozei în unele sisteme biologice cu ritm rapid de creștere	23.VII.1968
28	Borneas Marius	Tensiunea superficială a lichidelor în mișcare de rotație	10.IX.1968
29	Palea Romulus	Cercetări în seria coloranților cu sistem central benzidin-disazoic	3.XII.1968
30	Floru Lucian	Coloranți cationici derivați ai acidului bromaminic	3.XII.1968
31	Fărcașiu Dan	Noi sinteze și reacții ale sărurilor de piriliu	21.I.1969
32	Golumbioschi Francisc	Procedeu de argintare din băi cu acid 4-sulfonamido benzoic	21.III.1969
33	Lupea Alfa	Compuși N,N'-diaminopiperazinici ca o clasă nouă de substanțe	21.III.1969
34	Costea Tudor Zorel	Reactivitatea chimică a atomilor rezultați din reacții nucleare în compuși anorganici cristalini	3.VI.1969

Nr. crt.	Autorul	Titlul tezei	Data susținerii
35	Simon Gheorghe	Studii asupra unor polioxalați	10.VI.1969
36	Constantinescu Ionel	Studii și cercetări privind obținerea în-grășămintelor ionitice greu levigabile pe baza de argile și cărbuni	24.VI.1969
37	Suciu Nausicaa	Noi substanțe și reacții în clasa 3-fenil sidnonelor-4-substituite	24.VI.1969
38	Pop Grigore	Copolimeri ai acetatului de vinil cu diesterii acidului maleic	1.VII.1969
39	Winter Francisc	Interacțiunea bioxidului de zirconiu cu oxizii unor ioni tranzitionali din perioada IV la temperaturi ridicate	7.X.1969
40	Kyri Iacob	Contribuții la chimia și tehnologia niobiului și tantalului.	9.XII.1969
41	Oniscu Corneliu	Derivați sulfonamidați ai acizilor clor-ariloxi-alchil-carboxilici	20.I.1970
42	Tărăbășanu Corneliu	Noi sisteme condensate mixte indigoid-azoice	3.II.1970



Page	Subject	Title	Date
32	Steno-Klinische	Steno-Klinische	1877.12.20
33	Constitutionelle	Steno-Klinische	1877.12.20
34	Steno-Klinische	Steno-Klinische	1877.12.20
35	Steno-Klinische	Steno-Klinische	1877.12.20
36	Steno-Klinische	Steno-Klinische	1877.12.20
37	Steno-Klinische	Steno-Klinische	1877.12.20
38	Steno-Klinische	Steno-Klinische	1877.12.20
39	Steno-Klinische	Steno-Klinische	1877.12.20
40	Steno-Klinische	Steno-Klinische	1877.12.20
41	Steno-Klinische	Steno-Klinische	1877.12.20
42	Steno-Klinische	Steno-Klinische	1877.12.20

1973 MAI 3 0

1971 SEP 2 61

Buletinul științific și tehnic al Institutului Politehnic Timișoara Seria Chimie	Tom. 15(29)	Fasc. 1	pag. 1—128	Timișoara	Ianuarie-Iunie 1970
---	----------------	---------	---------------	-----------	------------------------